Über die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Thioäthern

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

DIETER O. EBERLE
aus Leutkirch/Allgäu

1962

7419

Ueber die Umsetzung von

o-Fluor-phenylmagnesiumbromid

mit Thioäthern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Dieter O. Eberle

aus Leutkirch / Allgäu

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung:	6.Dezember 1962.
Dekan:	Prof.Dr.Grell.
1. Berichterstatter:	Prof.Dr. H. Hellmann.
2. Berichterstatter:	Prof.Dr. E. Müller.

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende experimentelle Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. H. H e l l m a n n
im Chemischen Institut der Universität Tübingen
durchgeführt.

Für die vielseitigen und wertvollen Anregungen sowie die wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Hellmann herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0039

Inhalt

Theoretischer Teil

Einleitung 13

I Umsetzungen des Dehydrobenzols mit gesättigten tertiären Aminen
A. Trialkylamine 17
B. Tertiäre Benzylamine 19
C. Methylen-bis-amine 21
D. Dialkyl-allyl-amine 22
E. Uebersicht über die Umsetzung tertiärer Amine mit Dehydrobenzol 23

II Aufgabenstellung und Arbeitsweise 24

III Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Sulfiden 24

A. Benzylsulfide 27
1. Benzyläthylsulfid 27
2. Benzylpropylsulfid 28
3. Benzylmethylsulfid und Dibenzylsulfid 29
4. Phenylbenzylsulfid 37
5. Zusammenfassung über das Verhalten von Benzylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol 38

B. Alkylsulfide 39
1. Diäthylsulfid 40
2. Methyläthylsulfid 40
3. Dimethylsulfid und Phenyl-sek.butylsulfid 42
4. Di-(tert.butyl)sulfid 44
5. Zusammenfassung über das Verhalten von Alkylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol 47
C. Allylsulfide 47
1. Allyläthylsulfid, Allylpropylsulfid und Allylbutylsulfid 48
2. Allylmethylsulfid 49
3. Allylbenzylsulfid und Diallylsulfid 52
4. Zusammenfassung über das Verhalten von Allylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol 55
D. Methylen-bis-sulfide 56
1. Methylen-bis-benzylsulfid 57
2. Methylen-bis-äthylsulfid 58
3. Methylen-bis-methylsulfid und Methylen-bis-propylsulfid 60
4. Methylen-bis-phenylsulfid 61
5. Methylen-bis-allylsulfid 62
6. Zusammenfassung über das Verhalten von Methylen-bis-sulfiden gegenüber Dehydrobenzol 64
E. p-Nitrobenzyl-sulfide 67
1. p-Nitrobenzyl-methylsulfid und p-Nitrobenzyl-äthylsulfid 67
F. Uebersichtstabelle 70

IV Vergleichende Betrachtung des Verhaltens von Aminen und Sulfiden gegenüber Dehydrobenzol 71

Experimenteller Teil

Allgemeines 81

A. Benzylsulfide 82

1. Benzyläthylsulfid 82
2. Benzylpropylsulfid 83
3. Benzylmethylsulfid 84
4. Dibenzylsulfid 87
5. Benzylphenylsulfid 89

B Alkylsulfide 89

1. Diäthylsulfid 89
2. Methyläthylsulfid 90
3. Phenyl-sek.butylsulfid 90
4. Dimethylsulfid 91
5. Phenyl-(tert.butyl)sulfid 91

C. Allylsulfide 92

1. Allyläthylsulfid 92
2. Allylpropylsulfid 92
3. Allylbutylsulfid 93
4. Allylmethylsulfid 94
5. Benzylallylsulfid 94
6. Diallylsulfid 98

D. Methylen-bis-sulfide 100

1. Methylen-bis-benzylsulfid 100
2. Methylen-bis-äthylsulfid 101
3. Methylen-bis-methylsulfid 102
4. Methylen-bis-propylsulfid 102
5. Methylen-bis-phenylsulfid 102
6. Methylen-bis-allylsulfid 103

E. p-Nitrobenzylsulfide 106

1. p-Nitrobenzyl-methylsulfid 106
2. p-Nitrobenzyl-äthylsulfid 107

Literaturverzeichnis 109

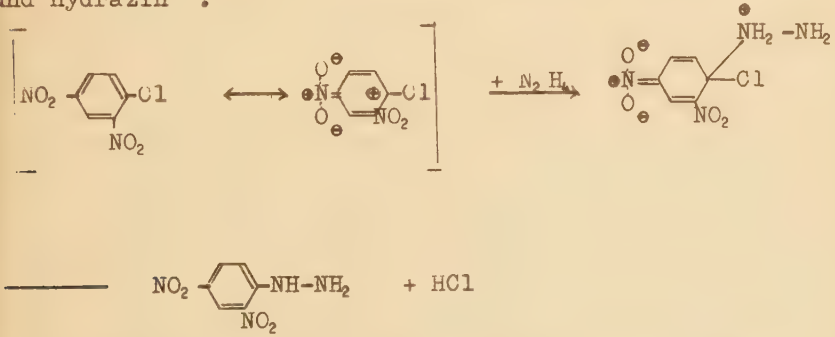
Lebenslauf 111

Theoretischer Teil

E i n l e i t u n g

Die bekanntesten Substitutionsreaktionen am aromatischen Kern gehören dem elektrophilen Substitutionstypus an. Reaktionen mit anionisch angreifenden Agenzien, die den Gesetzen der nucleophilen Substitution gehorchen, sind erst in neuerer Zeit eingehend untersucht worden.

Ohne aktivierende Gruppen lässt sich der aromatische Kern nur schwer nucleophil substituieren. Dagegen geht die Substitution leicht vonstatten, wenn elektronensaugende Gruppen in o- und p- Stellung Zentren geringer Elektronendichte schaffen. Der eintretende Substituent greift mit seinem freien Elektronenpaar in den aromatischen Kern ein und verdrängt den an diesem Ort befindlichen Liganden wie z. B. bei der Bildung des 2-4- Dinitrophenyl-hydrazins aus 2-4-Dinitro-chlorbenzol und Hydrazin[1].



Ein anderer Typ der nucleophilen Substitution führt als Eliminierungsreaktion zur intermediären Bildung von Dehydroaromaten.

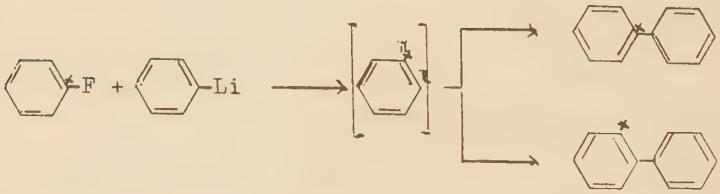
W.E. Bachmann und H.T. Clarke postulierten im Jahre 1927 erstmalig einen Eliminierungsmechanismus über eine Dehydro-Stufe um die Entstehung von Triphenylen bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Natrium zu erklären[2].

$$2\ C_6H_5\text{-}Cl + 2\ Na \longrightarrow 2\ C_6H_5^{\bullet} + 2\ NaCl$$

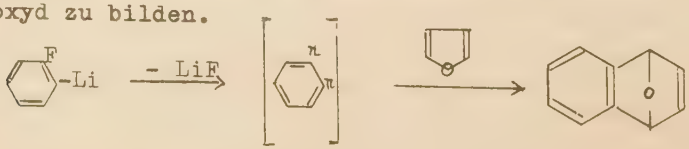
$$2\ C_6H_5^{\bullet} \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_4:$$

$$3\ C_6H_4: \longrightarrow \text{Triphenylen}$$

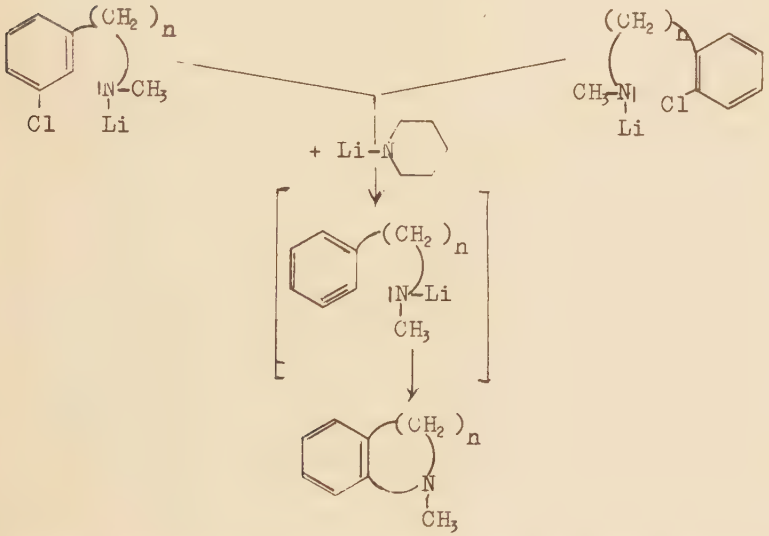
Jenny und Roberts bewiesen die intermediäre Bildung eines symmetrischen Zwischenproduktes, eines " Benzyns "oder " Arins ", durch Umsetzung von Fluorbenzol -1-^{14}C mit Phenyllithium. Das entstehende Diphenyl hält den neu eingetretenen Benzolkern zu 50 % am radioaktiven und zu 50 % am benachbarten Kohlenstoffatom gebunden[3].



Ferner bewiesen Wittig und Mitarbeiter [4] die Existenz und hinreichend große Lebensdauer der intermediären " Dehydrobenzol-Stufe " durch Reaktion von o-Fluor-brombenzol mit Lithiumamalgam in Furan als Lösungsmittel. Das symmetrische Zwischenprodukt vermag in einer Diels-Alder-Reaktion als dienophile Komponente mit Furan 1,4 -Dihydro-naphtalin -1,4-endoxyd zu bilden.

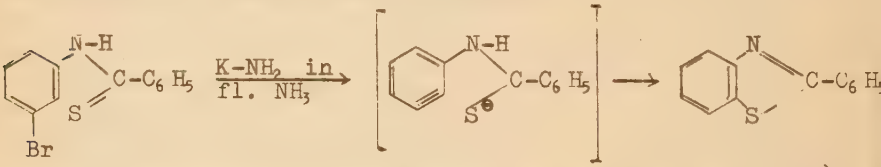


Präparative Anwendung fand die nucleophile Substitution nach dem Eliminierungsmechanismus über die Dehydrostufe in zahlreichen Ringschlussreaktionen, die dem Prinzip der Dehydrobenzol-Bildung aus Halogenaromaten und Alkaliamiden folgen: [5]



Unter intramolekularer Eliminierung von Alkalihalogenid entsteht intermediär die Dehydrostufe. Ihre Mehrfachbindung hält dem nucleophilen Angriff eines Elektronendonators nicht stand, so dass dieser mit seinem freien Elektronenpaar in die Elektronenlücke der aufpolarisierten Dreifachbindung eingreift. Dabei erfolgt Ringschluss unter Bildung eines Heterocyclus, wenn sich nucleophiles Zentrum und Elektronendonator innerhalb desselben Moleküls befinden. Auf diese Weise konnten Heterocyclen mit dem Grundgerüst des Indolins und Tetrahydro-chinolins, des Tetrachinoxalins und Dihydro-indazolins in guten Ausbeuten dargestellt werden.

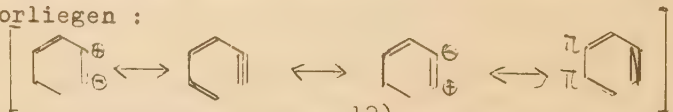
Als ringschliessende nucleophile Heteroatome kämen neben Stickstoff und Sauerstoff Schwefel und Phosphor in Frage. Tatsächlich gelang G. Bunnet und H. Hrutford in der Synthese von Benzthiazolen und Benzoxazolen der Ringschluss über Schwefel und Sauerstoff [6].



Die Dehydrobenzolstufe wurde auch beim Naphthalin [7] und Phenanthren [8] nachgewiesen, ja sogar Heterocyclen wie Pyridin [9] und Chinolin [10] vermögen über eine Dehydrostufe zu reagieren.

Ueber die Bindungsverhältnisse im Dehydrobenzol-Molekül können noch keine sicheren Aussagen gemacht werden, da das Dehydrobenzol bisher nicht in Substanz gefasst wurde. Jedoch gelang der UV-spektroskopische Nachweis in dem bei der thermischen Zersetzung von Phenyldiazonium-o-carboxylat entweichenden Gasgemisch [11]:

Sicherlich aber kann das Dehydrobenzol bei seiner intermediären Entstehung und Weiterreaktion entsprechend den möglichen mesomeren Grenzformeln diradikalisch wie dipolar vorliegen :



Nach G. Wittig und H. Ebel [12] entsteht Dehydrobenzol als Diradikal bei der Photolyse von o-Jod-phenylquecksilberjodid:

Als dipolares Molekül hat es die Möglichkeit der elektrophilen und nucleophilen Reaktion. Während bisher nur ein Beispiel der nucleophilen Reaktion des Dehydrobenzols, nämlich die Umsetzung mit Triäthyl-bor[13] bekannt ist,

sind die Fälle der elektrophilen Reaktionsweise zahlreich.

Zur nucleophilen Addition an eine intermediär entstehende Dehydrostufe eignen sich Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- und Schwefel-Verbindungen.

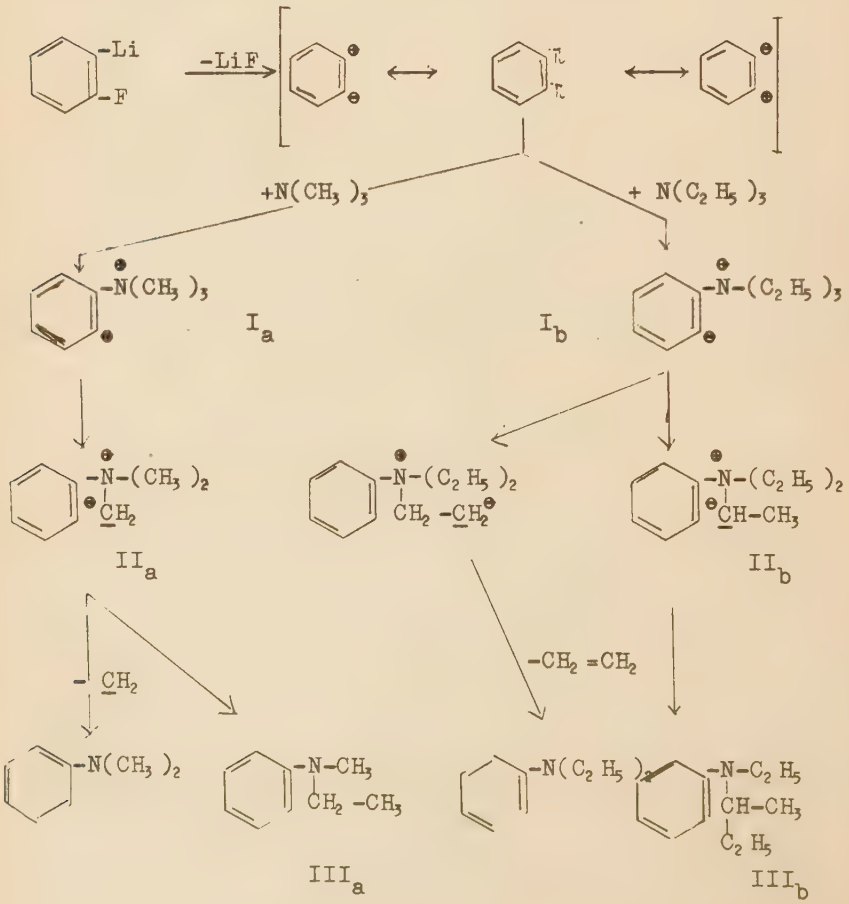
Umsetzung des Dehydrobenzols mit tertiären Aminen

A. Umsetzung mit Trialkylaminen

Reaktionen zwischen Dehydrobenzol und Aminen sind schon seit 20 Jahren bekannt, wurden allerdings damals falsch gedeutet.

G. Wittig und W. Merkle erhielten nach Einwirkung von Trimethylamin auf o-Lithium-Fluorbenzol 65 % N,N-Dimethylanilin und 3 % N-Methyl-N-äthyl-anilin IIIa). Entsprechend erhielten sie bei der Umsetzung von Triäthylamin mit o-Lithium-fluorbenzol 65 % Diäthylanilin, 4 % N-sek.Butyl-N-äthyl-anilin IIIb) und Äthylen[14].

Die Autoren deuteten die Reaktion damals nicht durch einen Eliminierungsmechanismus, sondern sie nahmen einen Reaktionsverlauf im Sinne der nucleophilen Verdrängung an. Heute jedoch darf man auf Grund der Beobachtungen von H. Gilman und R. Gorsich annehmen, daß die Reaktion über die Dehydrobenzol-Stufe abläuft. Die beiden Autoren stellten fest, daß o-Lithium-fluorbenzol bei Temperaturen über - 70 ^{o} spontan in Lithiumfluorid und Dehydrobenzol zerfällt. Die oben erwähnte Reaktion dürfte also folgenden Verlauf nehmen:



Das freie Elektronenpaar des Aminstickstiffs greift - analog dem Reaktionsverlauf bei den auf Seite 15 erwähnten Ringschlüssen- in die Elektronenlücke des polarisierten Dehydrobenzols ein. Das so gebildete Ammoniumbetain (I a,b) kann durch Wanderung eines am α-Kohlenstoffatom haftenden Protons in ein Ylid übergehen (II a,b), das sich nun im Sinne einer Stevens-Umlagerung zum Dialkylanilin stabilisiert (III a,b). Das Betain Ib hat ausserdem die Möglichkeit,nach Wanderung des am β-C-Atom haftenden Wasserstoffs in Aethylen und Diäthylanilin zu zerfallen.Wie hingegen die entsprechende Bildung von Dimethylanilin aus dem Ylid II a verläuft,musste damals dahingestellt bleiben,da keine Hinweise auf den Verbleib des abgespaltenen Methylens gefunden werden konnten.

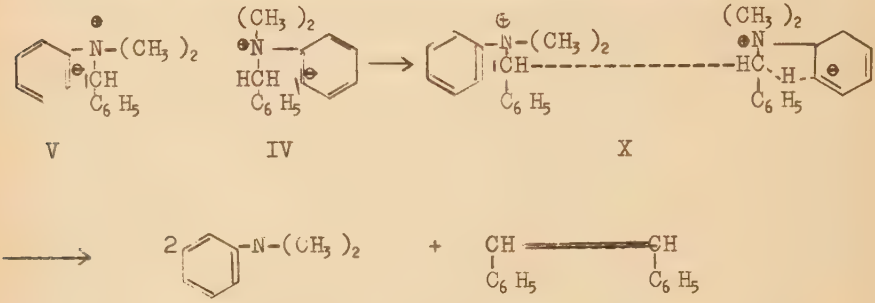
Spätere Untersuchungen von V. Franzen und G.Wittig [15] haben jedoch gezeigt,dass der Abbau von Trimethylammoniummethylid in Cyclohexen Norcaran und Trimethylamin liefert.

Dieser Befund kann nur mit der Annahme eines Ylidzerfalls in tertiäres Amin und Carben gedeutet werden.wird derselbe Versuch in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, so entsteht Polymethylen [16],welches auch das Nebenprodukt bei der Bildung von Dimethylanilin aus dem Ylid II a gewesen sein dürfte.

B. Umsetzung des Dehydrobenzols mit tertiären Benzylaminen.

Eine entsprechende Konkurrenz zwischen Abbau und Umlagerung des aus Amin und Dehydrobenzol entstehenden Ammoniumbetains fanden H. Hellmann und W. Unseld [17],als sie tertiäre Benzylamine auf Dehydrobenzol einwirken liessen.

Das aus dem Betain entstehende Benzylid (V) lieferte im Ansatz mit N-Dimethyl-benzylamin 41 % N,N-Dimethylanilin und 21 % N-Methyl-N-phenyl-α-phenäthylamin (VI). Ausserdem wurden 5 % Stilben gefunden, dessen Entstehung unter

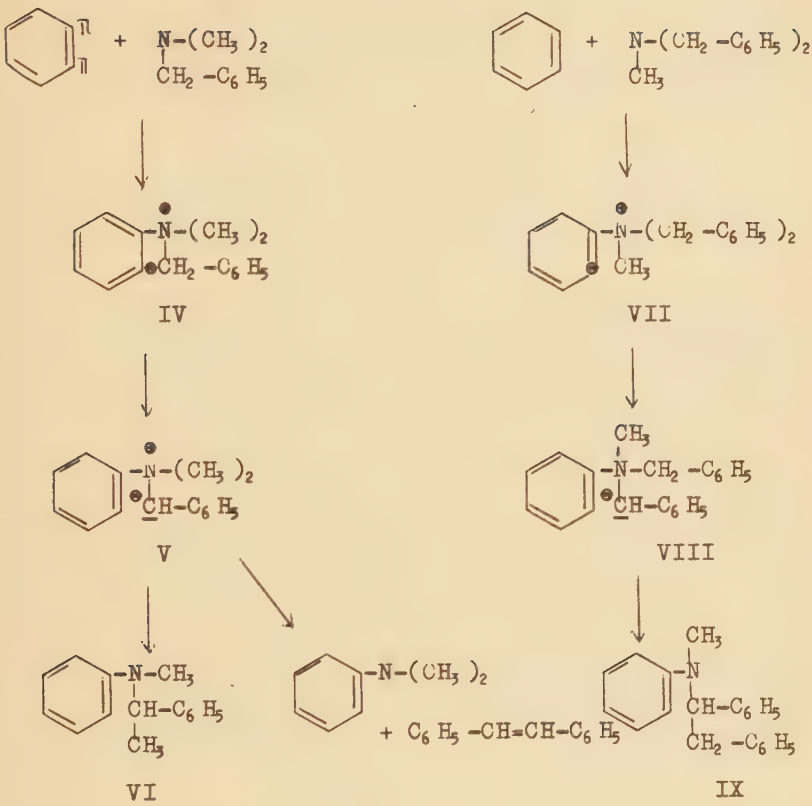


V IV X

Annahme einer Benzylierung des Ylids V durch das Betain IV und eines Zerfalls des Produktes X gedeutet wurde.

Dagegen ergab das aus Methyl-dibenzylamin und Dehydrobenzol entstehende Betain VII nicht analog Stilben und N-Methyl-benzylamin , sondern das N-Methyl-N-phenyl-1,2-diphenyl-äthylamin (IX) als Produkt der Stevens-Umlagerung in 42 proz. Ausbeute.

Dieses Ergebnis wird verständlich, wenn man die Anwesenheit zweier Benzylreste im Molekül des eingesetzten Amins berücksichtigt. Von diesen übernimmt der eine die negative Ladung des Ylids, während der andere eine kationische Wanderung auf Grund seiner Mesomerie ausführen kann.



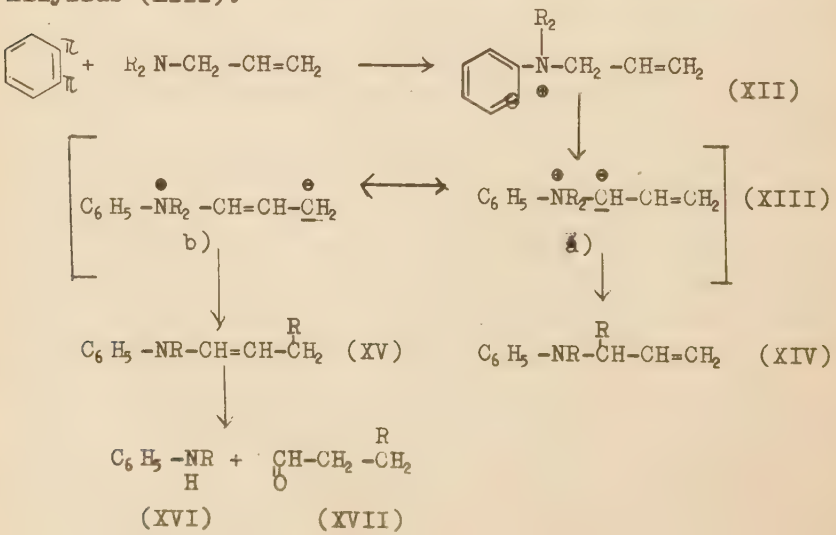
C. Umsetzung des Dehydrobenzols mit Methylen-bis-aminen.

Bei der Einwirkung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid auf Methylen-bis-amine der allgemeinen Formel $R_2N-CH_2-NR_2$ treten nicht Stevens-Umlagerung und Abbau-Reaktionen, sondern Abbau und Isomerisierung zu o-Dialkylamionmethyl-dialkylaminen (XI) in Konkurrenz [18].

Bei der Bildung des o-Dialkylaminomethyl-dialkylamins löst sich ein mesomeriestabilisiertes Dialkylaminomethyl-Kation $\left[\overset{\oplus}{C}H_2\text{-}NR_2 \longleftrightarrow CH_2\text{=}\overset{\oplus}{N}R_2\right]$ aus dem Verband des Ammoniumzentrums und wandert in die o-Stellung des Kerns. Gleichzeitig entstehen durch Abbau Dialkylaniline in Ausbeuten von 19 bis 37 %.

D. Umsetzung von Dehydrobenzol mit Dialkyl-allyl-aminen.

Nach Einwirkung von tertiären Allylaminen auf o-Fluorphenylmagnesiumbromid stabilisieren sich die intermediär auftretenden, nicht faßbaren Zwitterionen (XII) durch Wanderung einer Alkylgruppe vom Ammonium-Stickstoff zum α - oder γ - Kohlenstoffatom der Allylgruppe [19]. Die Verschiebung zum α-C-Atom der Alkylgruppe geschieht streng im Sinne einer Stevens-Umlagerung. Dagegen kann die Weiterreaktion zu den Produkten XVI und XVII als eine der Dreikohlenstoff-Tautomerie gehorchende " vinyloge Stevens-Umlagerung " beschrieben werden.Das dabei entstehende N-Alkyl-N-phenyl-enamin (XV) erfährt bei der Aufarbeitung Hydrolyse zu N-Monoalkylanilin und Aldehyd. Seine Entstehung verdankt es der Mesomerie des Allylids (XIII).



E. Übersicht über die Umsetzung tertiärer Amine mit Dehydrobenzol.

Die Ergebnisse der Umsetzung von tertiären Aminen mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Reaktion wird eingeleitet durch die nucleophile Addition des tertiären Amins an das polarisierte Dehydrobenzol. Das entstehende Betain kann seine Ladung auf 5 verschiedenen Wegen neutralisieren:

1. Durch kationische Wanderung eines zum Stickstoff β- ständigen Wasserstoffs an den Phenylrest und Zerfall des Moleküls in Olefin und N-disubstituiertes Anilin. (Hofmann-Abbau).

2. Durch Prototropie eines zum Stickstoff α-ständigen Wasserstoffs wird das Betain zum Ylid, welches unter Verlust einer Alkylgruppe als Carben zum Dialkylanilin abgebaut wird.

3. Ist ein genügend acides β-Proton vorhanden, dann gleicht das Ylid seine Ladung durch Hofmann-Abbau aus. (Benzylamine).

4. Der sich aus dem Betain kationisch ablösende Rest wird vom Elektronenpaar am Benzolkern gebunden, so daß o-substituierte Benzolderivate entstehen. (Methylen-bis-amine).

5. Im Falle der Allylamine ermöglicht die Mesomerie des Allylids eine " vinyloge Stevens-Umlagerung ", die über ein Enamin zu N-Monoalkylanilin und Aldehyd führt.

II. Aufgabenstellung und Arbeitsweise.

Das Ziel der vorliegenden experimentellen Arbeit war es, das Verhalten von Sulfiden gegenüber Dehydrobenzol zu untersuchen und die gefundenen Ergebnisse mit den bei Aminen erhaltenen zu vergleichen.

Sämtliche Umsetzungen mit Dehydrobenzol wurden unter gereinigtem Stickstoff in siedendem absol.Tetrahydrofuran ausgeführt. Als Dehydrobenzolquelle diente o-Fluor-phenylmagnesiumbromid, welches im Gegensatz zu o-Lithium-fluorbenzol nicht spotan in Dehydrobenzol zerfällt, sondern nach H. Hellmann und W. Unseld 2o) bei der Temperatur des siedenden Tetrahydrofurans für kurze Zeit beständig sein muß. Dadurch wird während der Umsetzung ohne besondere experimentelle Vorkehrungen eine geringe stationäre Konzentration an Dehydrobenzol aufrechterhalten, so daß dessen Reaktion mit sich selbst weitgehend in den Hintergrund tritt. Bei allen Umsetzungen entstanden trotzdem bemerkenswerte Mengen an undestillierbaren, harzigen Nebenprodukten, aus denen teilweise Triphenylen isoliert werden konnte.

III. Die Umsetzungen des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit Sulfiden.

Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen waren bei den entsprechenden Umsetzungen der Sulfide mit o-Fluorphenylmagnesiumbromid folgende Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten:

Als Primärschritt ist der Eingriff des freien Elektronenpaares am Sulfidschwefel in den aromatischen Kern anzunehmen. Das dabei entstehende Sulfoniumbetain XVIII muß sich in einer Weise stabilisieren, die den Eigenschaften der beiden am Schwefel haftenden Liganden am weitesten entgegenkommt.

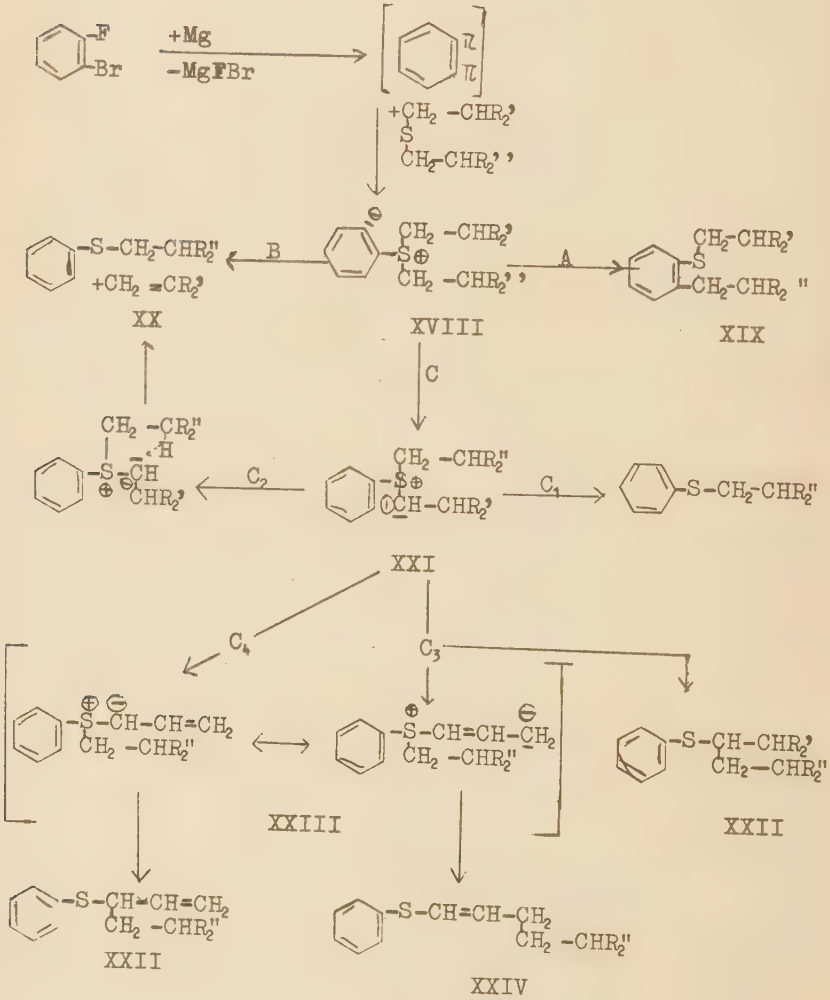
Sulfoniumsalze sind Alkylierungsmittel, die in ihrer Wirkungsweise zwischen Alkylhalogeniden und quartären Ammoniumsalzen stehen. Die Leichtigkeit der Alkylabgabe hängt von den am Schwefel haftenden Resten ab. Mesomeriestabilisierte Benzyl- und Allylreste sollten leichter entlassen werden als beispielsweise Phenylgruppen. Demnach wäre eine o-Alkylierung am Benzolkern zu XIX wie im Falle der Methylen-bis-amine (Seite 21) bei Benzyl- und Allyl-Sulfiden grundsätzlich möglich.

Jedoch könnte statt des ganzen Restes auch nur ein Proton vom β-ständigen C-Atom an das Elektronenpaar des Betains (XVIII) wandern (Weg B), wobei durch Elektronenverschiebung die Produkte des Hofmannschen Abbaus, Phenylalkylsulfid und Olefin entstünden.

Schließlich ist auch die Ylidbildung, d.h. die Eliminierung eines zum Schwefelatom α-ständigen Protons denkbar. (Weg C). Dieses Ylid könnte unter Abstoßung eines Alkylrestes als Carben Ylidzerfall erleiden.(Weg C_2)[21]. Der Ladungsausgleich des Ylids könnte sich aber auch über eine Stevens-Umlagerung vollziehen (Weg C_3).

Ferner müßte der von G. Wittig und W. Polster[22] für Ammonium-Salze diskutierte und von V. Franzen und C. Mertz[23] bei Alkyl-Sulfoniumsalzen bewiesene Reaktionsweg einer α,β-Eliminierung in Betracht gezogen werden.

Im Falle der Allylsulfide sollte auch eine Stabilisierung des Ylids über eine "vinyloge" Stevens-Umlagerung zum "Ensulfid" eintreten können(Weg C_4).



A. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Benzylsulfiden.

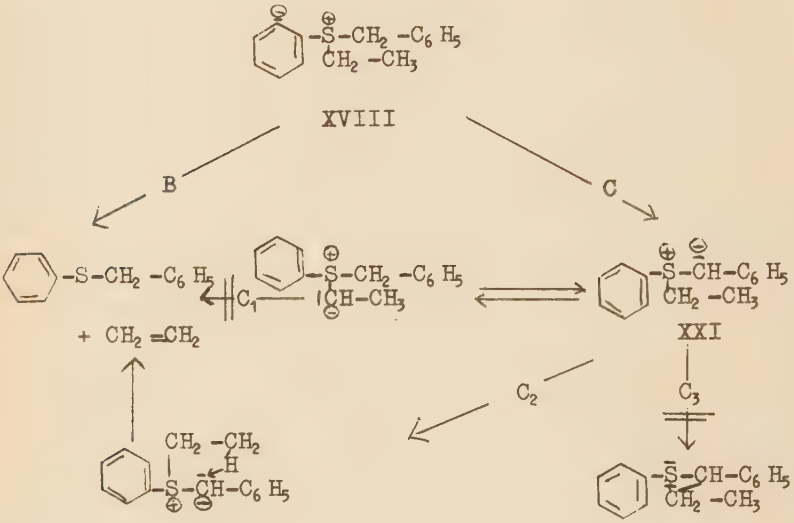
1. Die Umsetzung mit Benzyläthylsulfid.

Um unter den aufgezeichneten Reaktionsmöglichkeiten entscheiden zu können,wurde Benzyläthylsulfid mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht, und zwar in der Weise,dass zuerst Magnesium auf o-Fluorbrombenzol zur Einwirkung kam.Sobald die Bildung der Grignard-Verbindung einsetzte,wurde das Sulfid in einem Schuss zugegeben.Die Reaktionsgeschwindigkeit steigerte sich nach einigen Minuten derart,dass gekühlt werden musste.

Die Aufarbeitung der organischen Anteile ergab neben 25 % nicht umgesetztem Ausgangssulfid 54 % Phenylbenzylsulfid,dessen Schmp. von 4o° mit einer Vergleichsprobe keine Depression ergab.Ausserdem entstand zu 5o % Aethylen,das als Dibromid isoliert und durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert werden konnte.Phenyl-(α-äthyl)-benzylsulfid (Seite 26, Verbindung XXII , R''=H), das Produkt der Stevens-Umlagerung war nicht nachweisbar.

Nach diesen Befunden führt die Reaktion möglicherweise in Analogie zu den Umsetzungen mit tertiären Benzylaminen über ein Betain zum Ylid,dessen Ladungen sich jedoch nicht über eine Stevens-Umlagerung aus-

gleichen,sondern über die sog. $\alpha.\beta$-Eliminierung(Weg C_2) die Produkte des Hofmann-Abbaus bilden.Auch eine direkte β-Eliminierung aus dem Betain XVIII kann nicht ausgeschlossen werden (Weg B).



XVIII

XXI

XXII

Zugleich ist durch dieses Ergebnis die Frage der bevorzugten Bildung von Aethylid oder Benzylid zugunsten des letzteren entschieden.Produkte,die durch Abspaltung oder Wanderung der Benzylgruppe entstanden sein könnten, wurden nicht gefunden.Dies deutet darauf hin,dass die sonst leicht bewegliche,wanderungsfreudige Benzylgruppe hier durch Ylidbildung fixiert ist.

2. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Benzylpropylsulfid.

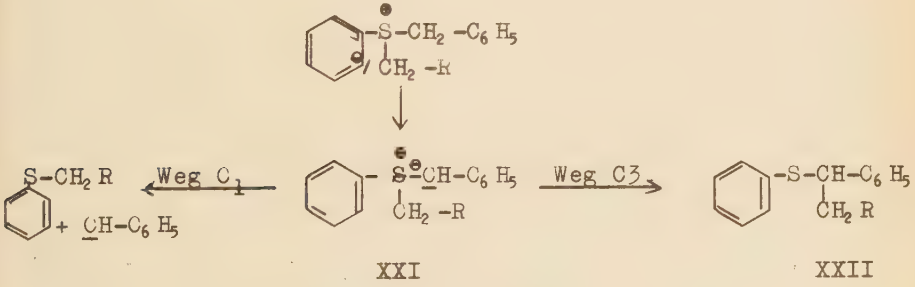
Die bei der Umsetzung des Benzyläthylsulfids ge-

sammelten Erfahrungen konnten ohne Einschränkung beim Benzylpropylsulfid bestätigt werden. Die Reaktion lieferte neben 20 % Ausgangssulfid 60 % Phenylbenzylsulfid und 55 % Propylen, das sich, ebenso wie die bei den anderen Ansätzen entsteheden Olefine, als Dibromid gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifizieren liess.

3. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Benzylmethylsulfid und Dibenzylsulfid.

Werden als Sulfidkomponenten Benzylmethylsulfid bezw. Dibenzylsulfid eingesetzt, so findet man andere Ergebnisse.

Die Umsetzung interessierte in besonderem Masse, weil hier der Hofmann-Abbau über die sog. $\alpha./\beta$-Eliminierung unmöglich ist. Dem entstehenden Benzylid stehen zum Ladungsausgleich nur die Carbenabspaltung (Weg C_1) oder die Stevens-Umlagerung offen (Weg C_3).

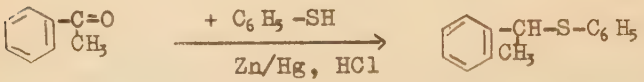


XXI XXII

R: a) R=H
b) R=C_6H_5

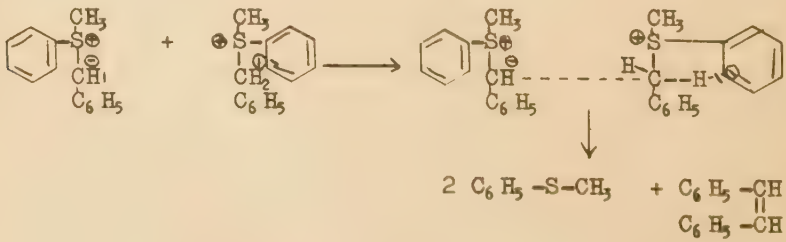
Im Falle des Benzylmethylsulfids entstand tatsächlich in 14 proz. Ausbeute Phenyl-(α-methyl)-benzylsulfid $XXII_a$

als Produkt der Stevens-Umlagerung.Es konnte durch Vergleich der IR-Spektren und durch Misch-Schmelzpunkt seines Sulfons mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Die Darstellung des Vergleichspräparates gelang durch Clemmensen-Reduktion von Acetophenon in Gegenwart von Thiophenol [33].



IR-Vergleichspektren von Phenyl-(α-methyl)-benzylsulfon.

Durch Carbenzerfall des Ylids entstand daneben Phenylmethylsulfid zu 24 %.In Analogie zu den Versuchen mit Benzylaminen könnte man Phenylbenzylsulfid auch als Produkt der Benzylierung des Ylids durch das Betain ansehen.

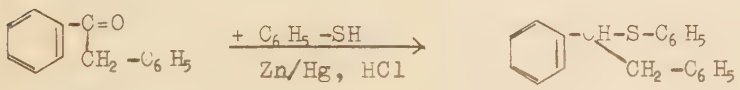


Dieser Weg wird hier aber offenbar nicht beschritten, da das zu erwartende Stilben niemals gefunden werden konnte.

Ueberraschenderweise entstand zu 4 % ein Produkt vom Schmp. 191° mit der Summenformel $C_{26}H_{22}S_2$, dessen Struktur und Entstehungsweise zunächst unklar war. Erst die Tatsache, dass dieselbe Verbindung auch bei der Umsetzung von Dibenzylsulfid mit Dehydrobenzol entstand, brachte Hinweise auf seine Entstehung.

Die Reaktion zwischen Dibenzylsulfid und o-Fluor-phenylmagnesiumbromid ergab bei der Destillation im Hochvakuum zwei Fraktionen. Die niedrigsiedende ($Sdp._{0,05}$: 95-129°) enthielt 20 % des eingesetzten Dibenzylsulfids neben 11 % Phenylbenzylsulfid, dem Produkt des Ylidzerfalls. (Trennung und Identifizierung im Gaschromatographen " Beckman " an einer Kolonne 6 ft. Silicon, Kolonnentemperatur 220°).

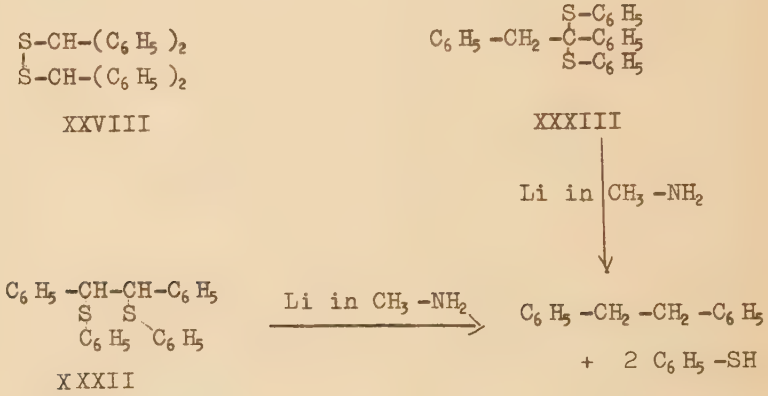
Die höhersiedende Fraktion lieferte 3,2 g (20 % d. Th.) Phenyl-(α-benzyl)-benzylsulfid als gelbes Oel vom $Sdp._{0,05}$: 170-175°. Sein Sulfon kristallisierte in langen Nadeln vom Schmp. 147° und ergab keine Depression mit einem durch Clemmensen-Reduktion von Desoxybenzoin in Gegenwart von Thiophenol und nachfolgender Oxydation mit Peressigsäure dargestellten Vergleichspräparat.



Aus dem harzig-braunen Destillationsrückstand liessen sich durch Extraktion mit Isopropanol 7 % der erwähnten Verbindung $C_{26}H_{22}S_2$ isolieren.

Hierfür kommen drei Verbindungen in Betracht, nämlich Benzhydryldisulfid (XXVIII), Desoxybenzoin-phenylmercaptol

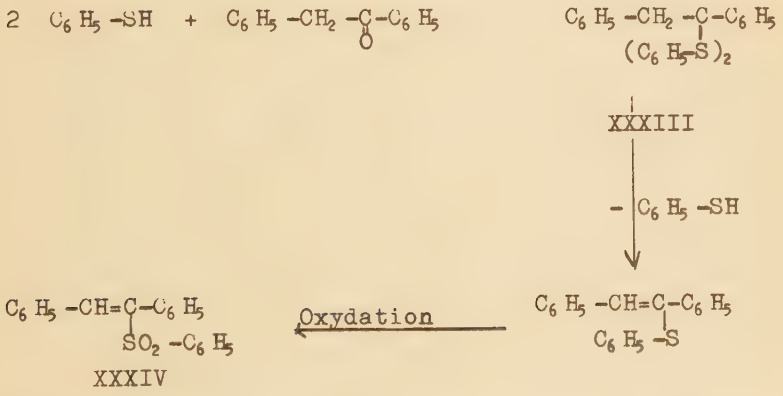
(XXXIII) und 1.2-Bis-(phenylmercapto)-1.1-diphenyläthan (XXXII).



Benzhydryldisulfid XXVIII konnte durch die Beobachtung ausgeschaltet werden, dass bei Einwirkung von Lithium-Metall in flüssigem Methylamin Dibenzyl und Thiophenol entstehen. Gegen die Konstitution eines Phenylmercaptols spricht die starke Resistenz gegen Säure: das Produkt wurde selbst nach 24 stdg. Kochen in 2n-Salzsäure nahezu quantitativ unverändert wiedergefunden. Eine elegante Unterscheidungsmöglichkeit sollte durch die Untersuchung der Kernresonanz gegeben sein, da XXXIII eine CH_2-Gruppe neben einer CR_3-Gruppe besitzt, XXVIII dagegen zwei gleiche CH-Gruppen. Die zu geringe Löslichkeit des Produktes in CCl_4, $CDCl_3$ und CS_2 verbot jedoch einwandfreie Messungen. Die Substanz zeigte lediglich Signale für zwei verschieden gebundene Phenylgruppen und ein weiteres Signal, das nicht ganz einwandfrei zugeordnet werden kann, aber auf eine symmetrische Struktur des Moleküls schliessen lässt [25].

Daraufhin wurden Versuche zur Synthese von XXVIII und XXXIII unternommen. Aber auch hier traten unerwartete Schwierigkeiten auf. Die so einfach erscheinende Synthese des Mercaptols aus Desoxybenzoin und Thiophenol gelang nicht, obwohl Benzophenon unter gleichen Bedingungen leicht das entsprechende Phenylmercaptol bildet. Stets entstand ein zähes Öl, dem starker Thiophenolgeruch anhaftete und das im IR-Spektrum die auch beim Stilben auftretende Bande bei 1600 k zeigte.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß das gewünschte Mercaptol zwar gebildet, aber sogleich unter Thiophenolabspaltung zersetzt wird. Der Verdacht ließ sich bestätigen durch die Vervollständigung der Thiophenolabspaltung bei 70° im Hochvakuum und Oxydation des erhaltenen Kristallisats mit Peressigsäure zu Phenylsulfonyl-stilben XXXIV.



Da das aus der Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylbenzylsulfid bzw. Dibenzylsulfid gewonnene Produkt vom Schmp. 191° weder bei erhöhter Temperatur im Hochvakuum noch beim Erhitzen auf 200° unter Normaldruck Thiophenol abspaltet, kann es nicht mit XXXIII

identisch sein.

Diese Vermutung wird erhärtet durch die Ergebnisse der Untersuchungen von E.Campaigne und I. Leal [26], die feststellten, dass Ketone der allgemeinen Formel $R-CH_2-CO-R$ in denen R eine elektronensaugende Gruppe ist, keine Mercaptole bilden, sondern nur die daraus durch Mercaptanabspaltung erhältlichen Sulfide.

Bei der oben genannten Verbindung muss es sich also- wie schon die Resistenz gegen Säure vermuten liess- um das symmetrische 1,2- Bis-(phenylmercapto)- 1,2-diphenyläthan (XXXII) handeln. Die Synthese dieses Stoffes gelang nicht. Der Versuch zur Darstellung aus Stilbendibromid und Thiophenol-natrium führte in Uebereinstimmung mit Angaben von R.Otto [27] zu Diphenyldisulfid und Stilben. Die Umsetzung von Stilbendinatrium mit Sulfenylchlorid misslang, wie nach den Untersuchungen von W.Schlenk zu befürchten war.[28] Schliesslich wurde der Versuch einer Wurtzschen Synthese aus Phenylchlormethyl-phenylsulfid unternommen. Die Darstellung des α-halogenierten Thioäthers aus Benzylphenylsulfid und Chlorgas bei -20° bereitete keine Schwierigkeiten [29], aber nach Einwirkung von Natrium in Aether und Xylol oder von Zink in Benzol wurde das gewünschte Produkt nicht gefunden.

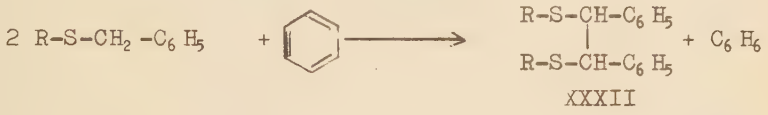
$$C_6H_5-CH_2-S-C_6H_5 \xrightarrow[-20°]{Cl_2} C_6H_5-\underset{Cl}{CH}-S-C_6H_5$$

$$\downarrow \text{Zn od. Na}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH-S-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH-S-C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{XXXII}$$

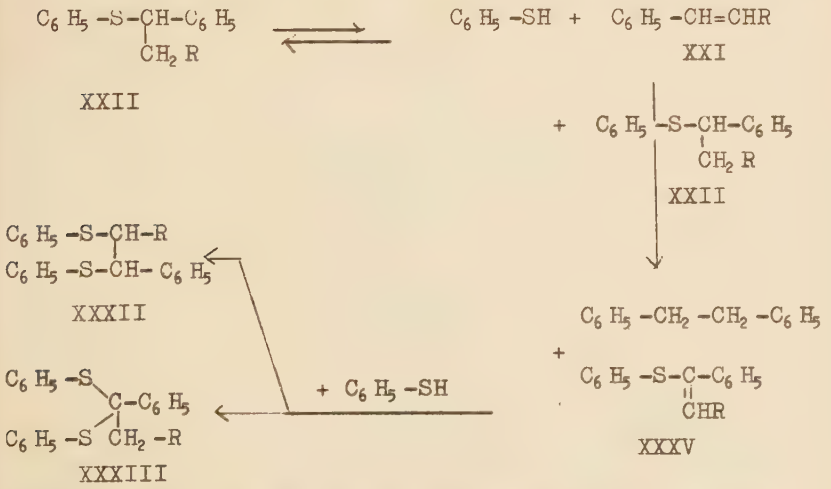
Es erhebt sich die Frage nach dem Bildungsmechanismus von XXXII. Man könnte annehmen, dass das durch Phenylcarben Eliminierung aus dem Benzylid entstehende Benzyl-

phenylsulfid sich mit Dehydrobenzol zu XXXII ($R=C_6H_5$) umsetzt. Dagegen spricht die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Benzylphenylsulfid auf o-Fluor-phenylmagnesiumbromid, bei der die Bedingungen für eine solche Reaktion optimal sind, keine Spur von XXXII gefunden wird, sowie die Tatsache, dass aus dem analogen Ansatz mit Methylbenzylsulfid nach diesem Reaktionsschema nicht dasselbe Produkt XXXII ($R= C_6H_5$), sondern 1.2-Diphenyl-1.2-dimethylmercaptoäthan (XXXII , $R= CH_3$) hervorgehen müsste.



XXXII

Durch einen Redoxprozess zwischen dem durch Zerfall des Stevens-Umlagerungsproduktes XXII entstehenden Olefin XXI und XXII könnte der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff und ein neues Olefin XXXV entstehen.

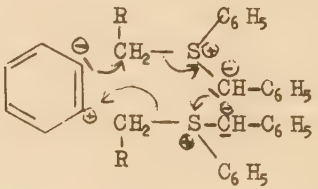


Dieses addiert das im ersten Reaktionsschritt freigewordene Thiophenol unter Bildung von XXXII bezw. XXXIII.

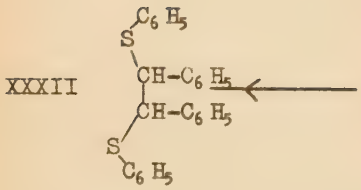
Im Reaktionsansatz mit Dibenzylsulfid ($R=C_6H_5$) müssten hierbei 1.2- Bis(phenylmercapto)-1.2-diphenyläthan XXXII und Dibenzyl, im analogen Ansatz mit Methylbenzylsulfid dagegen 1.2-Bis-(phenylmercapto)-1-phenyläthan(XXXII, R=H). entstehen.

Ausserdem dürfte XXXV ($R=C_6H_5$, identisch mit Phenylthiostilben XXXIV) unter den Reaktionsbedingungen kein Thiophenol in dem gewünschten Sinne addieren, da sonst XXXII unter den Zersetzungsprodukten des Desoxybenzoin-phenylmercaptols hätte gefunden werden müssen.

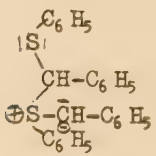
Widerspruchsfrei lässt sich die Bildung von XXXII nur deuten, wenn man eine Reaktion zwischen einem Molekül Dehydrobenzol und zwei Molekülen Benzylid in dem durch Pfeile markierten Sinne im Rahmen eines Siebenrings XXIX annimmt, wobei o-Xylol(XXXI, R=H) bezw. o-Dibenzyl-benzol(XXXI, $R=C_6H_5$) und ein neues Benzylid XXX entsteht, welches durch Stevens-Umlagerung in XXXII übergeht.



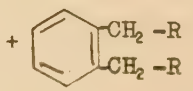
XXIX



XXXII



XXX



XXXI

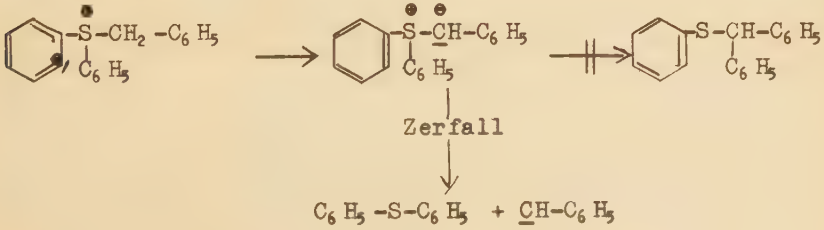
Zwar konnte im Dibenzylsulfid-Ansatz kein o-Dibenzylbenzol gefunden werden, aber das o-Xylol war im Gaschromato-

gramm des Benzylmethylsulfid-Ansatzes einwandfrei zu erkennen.

IR-Spektrum des 1,2-Bis-(phenylmercapto)-1,2-diphenyl-äthans.

4. Einwirkung von Phenylbenzylsulfid auf o-Fluorphenylmagnesiumbromid.

Neue überraschende Ergebnisse waren bei diesem Ansatz nicht zu erwarten. Die Phenylgruppe sitzt am Schwefel so fest, dass einer Stabilisierung des Benzylids durch Stevens-Umlagerung wenig Wahrscheinlichkeit zukam. Lediglich mit Ylidzerfall in Diphenylsulfid und Phenylcarben war zu rechnen.



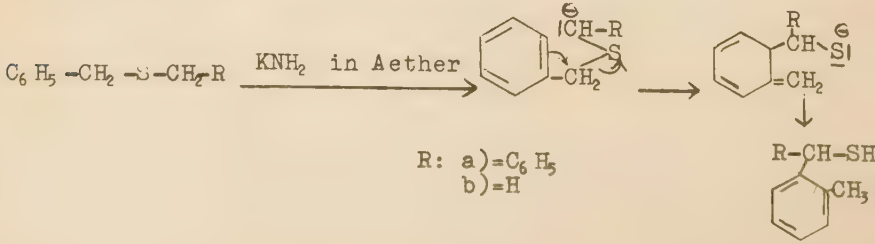
Das Auftreten von Diphenylsulfid zu 25 % zeigte , dass die Reaktion tatsächlich in diesem Sinne abläuft.

Wäre das bei den vorigen Umsetzungen aufgetretene 1.2- Bis-(phenylmercapto)-1.2-diphenyl-äthan XXXII nach dem auf Seite 35 genannten Mechanismus entstanden,so hätte es jetzt besonders stark in Erscheinung treten müssen.An hochschmelzenden Produkten liess sich jedoch nur Triphenylen fassen.

Die Reaktion war gegenüber den vorerwähnten Ansätzen deutlich verlangsamt.Verantwortlich für diese Reaktionshemmung sind sterische und elektromere Effekte.Die beiden Phenylgruppen engen das Schwefelatom räumlich ein und erschweren durch ihren elektronenanziehenden Effekt seine nucleophile Addition an das Dehydrobenzol.Dadurch erhält dieses Gelegenheit,in erhöhtem Masse mit sich selbst zu reagieren.Dies erklärt den Befund,dass 2o % des eingesetzten o-Fluor-phenylmagnesiumbromids zu Triphenylen reagieren,während 4o % des Ausgangssulfids unverändert zurückerhalten werden.

5. Zusammenfassung über das Verhalten von Benzylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol.

Die bisher gefundenen Ergebnisse unterscheiden sich erheblich von den bei den Benzylaminen erhaltenen.Sie gleic auch keinesfalls denen von C.R.Hauser und S.W.Kantor [3o], die bei der Umsetzung von Dibenzylsulfid und Benzylmethylsulfid mit Kaliumamid in siedendem Aether eine Umlagerung der entstehenden Ylide im Sinne einer Sommelet-Umlagerung feststellten.



Bei den analogen Umsetzungen der Benzylamine konkurrieren Ylidzerfall und Stevens-Umlagerung. Bei den Benzylsulfiden drängt dagegen der Hofmann-Abbau alle anderen Reaktionen in den Hintergrund, solange ihm die Struktur des eingesetzten Sulfids den Weg der α,β-Eliminierung erlaubt.

Ist dieser Weg, wie im Falle des Benzylmethyl-und Benzylphenylsulfids versperrt, so treten Ylidzerfall und Stevens-Umlagerung in Konkurrenz, wobei die Stevens-Umlagerung beim Benzylphenylsulfid wegen der grossen Haftfestigkeit der Phenylgruppe am Schwefel benachteiligt ist. Das beim Reaktionsansatz mit Dibenzylsulfid entstehende Benzylid dagegen hat die für den Eintritt der Stevens-Umlagerung nötigen Voraussetzungen in erhöhtem Masse. Daher lässt sich hier das durch Wanderung der Benzylgruppe entstehende Produkt in grösserer Ausbeute fassen.

B. Das Verhalten von Alkylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol.

Die analogen Umsetzungen von Alkylsulfiden mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid müssten die bisher gefundenen Ergebnisse besonders in Bezug auf den Hofmann-Abbau erhärten.

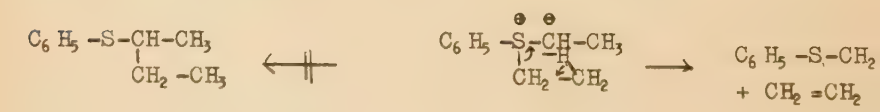
Das Ziel dieser Umsetzungen sollte es sein, solche Sulfide einzusetzen bei denen dem Betain zunächst der Weg über die Ylidbildung zum nachfolgenden Hofmann-Abbau durch α,β-Eliminierung versperrt werden konnte. Dabei müsste als Ausweich-Reaktion Ylidzerfall oder Stevens-Umlagerung eintreten.

Gelänge es, Sulfidkomponenten zu finden, bei denen auch die Ylidbildung unmöglich ist, so bliebe dem Betain nur der Ladungsausgleich durch o-Alkylierung oder direkte β-Eliminierung zum Hofmann-Abbau offen. Das Versuchsergebnis sollte interessante Aufschlüsse über die Leichtigkeit und den allgemeinen Anteil der direkten β-Eliminierung an der Ausbeute der erhaltenen Hofmann-Abbauprodukte geben.

1. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Diäthylsulfid.

Bei dieser Reaktion war mit einer Konkurrenz zwischen Hofmann-Abbau und Yliszerfall zu rechnen, bei welcher der Hofmann-Abbau wegen der leicht möglichen α./β-Tautomerie den Vorrang haben sollte.

In der Tat liessen sich gaschromatographisch neben 22 % Ausgangssulfid 74 % Phenyläthylsulfid und 72 % Aethylen als Produkte des Hofmann-Abbaus nachweisen. Das Ergebnis zeigt deutlich die energetische Benachteiligung der Stevens-Umlagerung, sobald die spannungsfreie Wanderung eines Protons über einen quasi-Fünfring an das negativ geladene Zentrum des Ylids möglich ist.



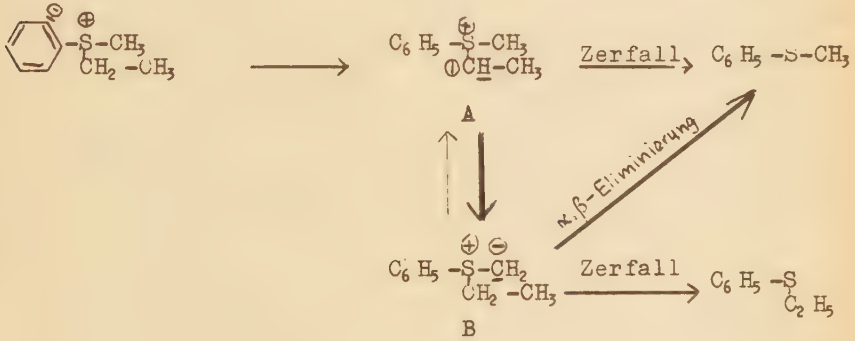
2. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methyläthylsulfid

Diese Umsetzung war von besonderem Interesse in Hinblick auf die konkurrierende Bildung von Methylid bezw.

Aethylid mit nachfolgender Abspaltung der nicht im Ylid fixierten Alkylgruppe.

Die Bildung der beiden Ylide dürfte mit vergleichbarer Geschwindigkeit erfolgen. Ein Hofmann-Abbau im Sinne einer α,β-Eliminierung kann jedoch nur aus der tautomeren Form B des Methylids heraus erfolgen. Dadurch dürfte die Bildung des Aethylids A weitgehend in den Hintergrund treten.

Die Ergebnisse sollten gleichzeitig darüber Aufschluss geben, in welchem Masse der Zerfall des Methylids B neben der sicher überwiegenden α,β-Tautomerie mit nachfolgendem Hofmann-Abbau vor sich gehen kann.



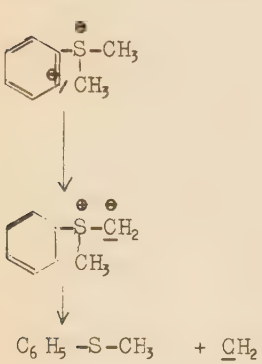
Als Reaktionsprodukte der Umsetzung, die zu 75 % ablief, entstanden 52 % Phenylmethylsulfid neben der entsprechenden Menge Aethylen und nur 3 % Phenyläthylsulfid.

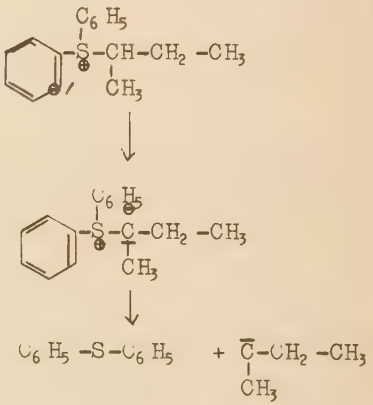
Unter der oben erläuterten Annahme, dass die Reaktion vorwiegend über das Methylid abläuft, wäre der Hofmann-Abbau also in diesem Falle etwa 2o mal mehr begünstigt als der Ylidzerfall.

3. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Dimethylsulfid und Phenyl-sek.butylsulfid.

Die Struktur der Sulfide lässt bei diesen Umsetzungen die Bildung eines Ylids zwar zu, dem Hofmann-Abbau ist jedoch der Weg versperrt. Für den Ladungsausgleich des Ylids kommen also nur Carbenzerfall und Stevens-Umlagerung als Konkurrenten in Frage.

Die Stevens-Umlagerung dürfte beim Phenyl-sek.butylsulfid wegen der grossen Haftfestigkeit der Phenylgruppe benachteiligt sein, sie sollte aber beim Dimethylsulfid mehr in den Vordergrund treten, weil bereits beim Ansatz mir Benzylmethylsulfid eine Wanderung der Methylgruppe beobachtet werden konnte.





Die Ergebnisse der Versuche zeigten überraschenderweise, dass in beiden Fällen trotz des Ausfalls des Hofmann-Abbaus der Ylidzerfall gegenüber der Stevens-Umlagerung immer noch wesentlich stärker zum Zuge kommt.

Der Ansatz mit Phenyl-sek.butylsulfid zeigte deutliche Anzeichen sterischer Hinderung.Vom eingesesetzten Sulfid blieben 44 % unverändert,während aus dem harzartigen Rückstand nach der Destillation des Reaktionsgemisches 14 % des eingesetzten o-Fluor-phenylmagnesiumbromids als Triphenylen isolierbar waren. 21 % des Ausgangssulfids waren zum Diphenylsulfid umgewandelt,dessen Sulfon bei 122° schmolz und mit einer authentischen Probe keine Depression des Schmp. ergab.

Vom erwarteten Buten waren jedoch nur 16 % fassbar, was bei einem Zerfall des Halids in ein Carben nicht überrascht.Das entstehende Methyläthylcarben hatte sich nur teilweise zu Buten isomerisiert,während der Rest durch Polymerisation verloren ging.

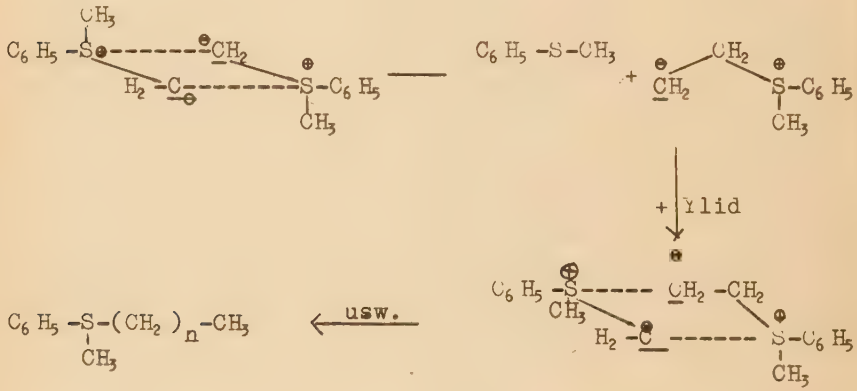
Bei der Anlagerung des Dimethylsulfids an Dehydrobenzol ergab die gaschromatographische Trennung der destillierten Reaktionsprodukte nur Phenylmethylsulfid in 64 proz. Ausbeute neben 30 % nicht verändertem Ausgangsmaterial. Das entstehende Methylen dimerisierte sich zu kaum mehr als 2 % ,während der Rest wahrscheinlich in Polymethylen überging.

Der Versuch,das entstehende Methylen in einer Abfangreaktion mit einem Olefin nachzuweisen,misslang.Wurde die Reaktion anstatt in Tetrahydrofuran in absol. Cyclohexen durchgeführt,so entstand zwar Phenylmethylsulfid in vergleichbarer Menge,das gesuchte Norcaran liess sich jedoch im Gaschromatogramm nicht auffinden.

Zum gleichen Ergebnis gelangten kürzlich V.Franzen und Ch. Mertz [31],die Dimethylsulfid mit o-Chlor-brombenzol und Butyl-Lithium umsetzten.Sie erhielten 70 %

Methylphenylsulfid,wenn die Reaktion bei 25° in Cyclohexen durchgeführt wurde; vom erwarteten Norcaran war dagegen keine Spur nachweisbar.

Sie deuteten dieses Versuchsergebnis in der Weise, dass das Ylid nicht einfach in Phenylmethylsulfid und Methylen zerfällt,sondern " die Ylidmolekeln liegen in einer assoziierten Form vor,in der eine Ylidmolekel eine zweite alkylieren kann."



4. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Di-(tert.butyl)-sulfid.

Bei dieser Reaktion waren nur relativ niedrige Ausbeuten an Reaktionsprodukten zu erwarten,da der Sulfidschwefel durch die sperrigen Tert.butylgruppen in seiner Eigenschaft als nucleophil angreifendes Agens stark behindert ist.Mit erhöhter Bildung von Triphenylen war zu rechnen.Ausserdem wurde bei diesem Ansatz erstmalig eine Sulfidkomponente verwendet,deren Struktur keine Ylidbildung zuliess,weil kein zum Schwefel α-ständiges Wasserstoffatom verfügbar war.

Von allen auf Seite 26 aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten des Betains ist nur der Hofmann-Abbau nach dem ur-

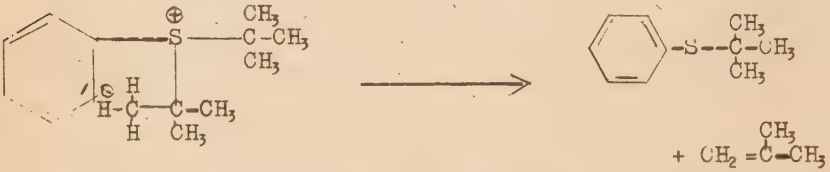
sprünglich von Ingold angenommenen Mechanismus der direkten β-Eliminierung möglich [32], während der o-Alkylierung nach den bisherigen Ergebnissen nur geringe Wahrscheinlichkeit zukommen dürfte. Bei allen vorangegangenen Umsetzungen musste der Hofmann-Abbau durch direkte β-Eliminierung vom Betain aus zwar stets neben der Ylidbildung mit nachfolgender γ.β-Tautomerie als möglicher Reaktionsweg in Betracht gezogen werden. Die bevorzugte Ylidbildung des Schwefels gab jedoch eine gewisse Berechtigung, der direkten β-Eliminierung nur eine untergeordnete Rolle beizumessen. Diese Annahme sollte sich jetzt bei der Umsetzung von Di-(tert.butyl)-sulfid mit o-Fluor-phenyl-magnesiumbromid auf ihre Richtigkeit prüfen lassen.

Die Umsetzung ging wesentlich langsamer von statten als die bisher genannten und verlangte keine Kühlung; der Verlauf der Grignard-Reaktion wurde mit Hilfe des Gilman-Testes verfolgt, der ebenso wie bei den übrigen Ansätzen schon nach 10 Min. anzeigte, dass o-Fluor-phenylmagnesiumbromid aus dem Reaktionsgemisch verschwunden war. Dieses hatte unter intermediärer Bildung von Dehydrobenzol entweder mit Di-(tert.butyl)sulfid zum Sulfoniumbetain reagiert oder Triphenylen und harzige Polymerisationsprodukte gebildet.

Die quantitative gaschromatographische Trennung der destillierten Reaktionsprodukte ergab neben 56 % Ausgangssulfid nur 12 % Phenyl-(tert.butyl)sulfid neben der entsprechenden Menge Isobutylen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass sich nur 44 % des eingesetzten Sulfids hatten nucleophil an das Dehydrobenzol anlagern

können,denn der Destillationsrückstand enthielt 30 % des eigesetzten o-Fluor-phenylmagnesiumbromids als Triphenylen.Dies beweist die Richtigkeit der Annahme einer verstärkten Weiterreaktion des Dehydrobenzols mit sich selbst als direkte Folge der räumlichen Abschirmung des Schwefelatoms.



Für die W e i t e r r e a k t i o n des Sulfoniumbetains dagegen dürfte sich die räumliche Sperrigkeit der tert.Butylgruppen eher günstig auswirken,da die wasserstoffatome einer zum Schwefel β-ständigen Methylgruppe direkt auf das nucleophile Zentrum des Betains gepresst werden.

Die geringe Ausbeute an Hofmann-Abbauprodukt ist keine Folge sterischer Hinderung,da nur die nucleophile A n l a g e r u n g des Schwefels,nicht aber die W e i t e r r e a k t i o n des Betains erschwert ist. Vielmehr beweist die verzögerte Umsetzung zusammen mit der geringen Menge an Phenyl-tert.butylsulfid,dass Sulfoniumbetaine zwar grundsätzlich dem Hofmann-Abbau durch direkte Eliminierung eines β-Protons unterliegen können, falls keine andere Möglichkeit zum Ausgleich der Ladungen besteht,dass aber dieser Weg nur langsam und widerstrebend beschritten wird und wohl gänzlich in den Hintergrund tritt, sobald die energetisch begünstigte Olefinbildung möglich ist.

5. Zusammenfassung über das Verhalten von Alkylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol.

Die im Abschnitt A bei Benzylsulfiden gemachten Erfahrungen werden durch die bei Alkylsulfiden gefundenen Ergebnisse bestätigt.

Alkylsulfide lagern sich zwar ebenso wie die entsprechenden Amine an Dehydrobenzol nucleophil unter Bildung von "Oniumbetainen" an, die Weiterreaktion führt jedoch immer über die Ylidbildung mit nachfolgender α,β-Tautomerie zu Produkten des Hofmann-Abbaus, solange dieser Reaktionsweg durch die Struktur des Sulfids nicht versperrt wird. Aber auch dann tritt die Abspaltung von Carben aus dem Ylid noch leichter ein als eine Stevens-Umlagerung.

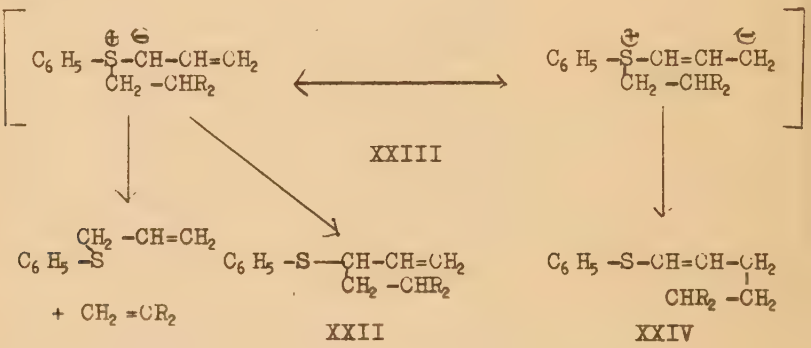
Der Hofmann-Abbau durch direkte β-Eliminierung aus dem Betain dürfte nur in geringem Masse vor sich gehen; er tritt in den Vordergrund, wenn dem Sulfoniumbetain jede andere Möglichkeit zur Weiterreaktion genommem ist und selbst dann nur langsam und mit schlechten Ausbeuten.

C. Die Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Allylsulfiden.

Bei der Umsetzung von Sulfiden, die einen Allylrest im Molekül enthalten, sollte die Mesomerie dieser Gruppe eine neue Reaktionsmöglichkeit im Sinne einer "vinylogen Stevens-Umlagerung" bieten.

Dieser Weg dürfte jedoch auch nur in solchen Fällen zum Zuge kommen,wo der Hofmann-Abbau die Reaktion nicht völlig zu seinen Gunsten verschieben kann.

Ferner wird das entstehende Enaminanaloge Vinylsulfid XXIV(Seite 26) bei der sauren Hydrolyse kaum in Thiophenol und Aldehyd gespalten werden,da Vinylsulfide der Spaltung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung erheblichen Widerstand entgegensetzen.



1. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Allyläthylsulfid,Allylpropylsulfid und Allylbutylsulfid.

Bei den analogen Umsetzungen der Allylamine hatte sich mit steigender Kettenlänge eine fortschreitende Zunahme der vinylogen Stevens-Umlagerung gezeigt.Diese Beobachtung konnte bei den Allylsulfiden nicht gemacht werden.In allen drei Fällen traten lediglich Produkte des Hofmann-Abbaus auf.

Im einzelnen entstand aus Allyläthylsulfid zu 60 %, aus Allylpropylsulfid zu 59 % und aus Allylbutylsulfid zu 57 % Phenylallylsulfid neben den entsprechenden Mengen Olefin. Die Sulfide reagierten zu 80, 84 bezw. 78 % mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid. Produkte der normalen bezw. vinylogen Stevens-Umlagerung waren in keinem Ansatz aufzufinden.

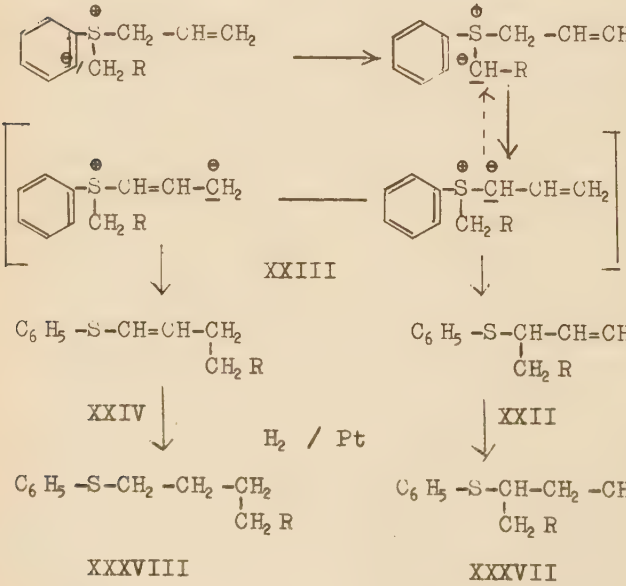
2. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Allylmethylsulfid.

Ueberträgt man die bei den Umsetzungen mit Benzylsulfiden gewonnenen Erkenntnisse auf die Allylsulfide so war bei diesem Ansatz eine Konkurrenz zwischen Ylidzerfall und Stevens-Umlagerung zu erwarten. Das Produkt der Stevens-Umlagerung sollte ein Isomerengemisch bilden, das durch Wanderung der Methylgruppe an die negative Ladung in α-bezw. γ-Stellung des Allylids zustande kommt.

Die gaschromatographische Trennung der destillierten Reaktionsprodukte ergab neben 20 % Ausgangssulfid 12 % Phenylmethylsulfid als Folge des Carbenzerfalls des Allylids. Phenylallylsulfid, das Zerfallsprodukt des im tautomeren Gleichgewicht benachteiligten Methylids, wurde erwartungsgemäss nicht gefunden. Das Gaschromatogramm zeigte neben den beiden bisher genannten Produkten die Anwesenheit einer Substanz, die 31 % der eingesetzten Sulfidmenge entspricht. Die Isolierung dieses Produktes gelang durch mehrfache fraktionnierte Destillation i. Vak. und lieferte 2,5 g eines Sulfids vom Sdp_{15}: 108-113°, das sich durch die Analyse tatsächlich als das gesuchte Produkt der Stevens-Umlagerung zu erkennen gab. Ob es sich jedoch hierbei um

ein Gemisch beider Isomerer handelt,liess sich aus den Analysendaten nicht entscheiden.

Jedoch zeigte das Gaschromatogramm der Substanz bei Verwendung einer neuen Kolonne Sil 6 ft. III eine deutliche Aufspaltung in zwei peaks im Grössenverhältnis 40: 60, die sich eindeutig den erwarteten Produkten Phenyl-χ-methallylsulfid (xXII) und Phenyl-butenyl-1-sulfid (xXIV) zuordnen liessen. Die Darstellung dieser Vergleichssubstanzen gelang nach A.C. Cope aus Thiophenol-Natrium und 3-Chlorbuten(1) bezw. 1-Brom-buten(1) [33]. Die Identifizierung der beiden unbekannten Komponenten erfolgte ausserdem durch katalytische Hydrierung.



Dabei traten zunächst unerwartete Schwierigkeiten bei der Wahl des Hydrierungskatalysators auf. Während Raney-Nickel eine fast völlige Spaltung der Sulfide zur Folge hatte,liess sich bei Edelmetall-Katalysatoren eine sehr starke Abnahme der Aktivität feststellen. Rhodium-

und Ruthenium-Katalysatoren waren unmittelbar nach Einsetzen der Hydrierungsreaktion vergiftet. Beim Platinoxyd war zwar zu befürchten, dass es wie die übrigen Kontakte vergiftet werden könnte, aber auch zu hoffen, dass es infolge seiner hohen Anfangsaktivität über die Versuchszeit hinweg eine ausreichende Aktivität bewahren würde.

Erfreulicherweise gelang es, durch wiederholten Zusatz neuen Katalysators eine quantitative Hydrierung der Allylgruppe mit Platinoxyd zu erreichen. Im IR-Spektrum des hydrierten Gemisches waren die charakteristischen Allylbanden bei 6,1 und 10,9 µ verschwunden.

IR-Spektrum des hydrierten Sulfidgemisches.

Der gaschromatographische Vergleich mit authentischem Material bewies eindeutig, dass das Gemisch nach der Hydrierung zu 40 % aus Phenyl-sek.butylsulfid (XXXVII, R=H, Seite 50) und zu 60 % aus Phenyl-n-butylsulfid (XXXVIII, R=H) bestand. Auch sein IR-Spektrum zeigte völlige Identität mit einer Vergleichsprobe aus 4 Tln. Phenyl-sek.butylsulfid und 6 Tln. Phenyl-n-butylsulfid. Die Produkte der normalen bezw. vinylogen Stevens-Umlagerung (XXII bezw. XXIV, R=H) waren im Reaktionsansatz also in einer Ausbeute von 12 und 19 % entstanden.

3. Einwirkung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid auf Allylbenzylsulfid und Diallylsulfid.

Entsprechend den bisherigen Erfahrungen musste man bei diesen Umsetzungen mit Produkten der Stevens-Umlagerung rechnen.

Beim Ansatz mit Benzylallylsulfid ergab die Aufarbeitung der organischen Anteile folgende, durch Destillation im Hochvakuum getrennte Fraktionen:

1. $Sdp_{0,05}$: 69-109° , 1,4 g
2. $Sdp_{0,05}$: 109-121° , 6,9 g

Die Analysendaten des unbekannten Sulfids der zweiten Fraktion stimmten auf das gesuchte Stevens-Umlagerungsprodukt. Ob es sich jedoch um das durch α-oder γ-Umlagerung entstandene Sulfid handelt, konnte aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht entnommen werden. Das Gaschromatogramm der Flüssigkeit zeigte eine deutliche Aufspaltung in zwei peaks im Grössenverhältnis 87: 13.

Zur Identifizierung wurde das unbekannte Gemisch mit Platinoxyd in Aethanol katalytisch hydriert. Dabei entstand ein Gemisch aus 87 % Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfid (XXXVII , Seite 50 , R= C_6H_5) und 13 % Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylsulfid (XXXVIII , R= C_6H_5) , wie der Vergleich mit einem authentischen Gemisch ergab. Die Identität der IR-Spektren und Gaschromatogramme bewies die Bildung des α- bezw. γ-Umlagerungsproduktes im Reaktionsansatz zu 49 bezw. 14 %.

Die Vergleich-Synthese der beiden Sulfide XXXVIII und XXXVII gelang über mehrere Stufen :

A. Synthese des Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylsulfids XXXVIII.

Die Darstellung dieses noch unbekannten Produktes war über folgende Reaktionsschritte möglich:

$$C_6H_5-(CH_2)_3-COOH \xrightarrow{C_2H_5OH} C_6H_5-(CH_2)_3-COOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4}$$

$$C_6H_5-(CH_2)_3-CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} C_6H_5-(CH_2)_3-CH_2Br \xrightarrow{C_6H_5-S-Na}$$

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-S-C_6H_5 \qquad (XXXVIII)$$

ω-Phenylbuttersäure wurde mit Aethylalkohol verestert, der Ester mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol reduziert und dieser bei Zimmertemperatur mit Phosphortribromid in das entsprechende Bromid übergeführt, welches mit Thiophenolnatrium zum gesuchten Produkt XXXVIII reagierte. Bei der Oxydation mit Peressigsäure entstand ein Sulfon vom Schmp. 64°, dessen Analysendaten mit den für Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylsulfid berechneten identisch waren.

B. Synthese des Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfids XXXVII.

Dieses in der Literatur nicht beschriebene Sulfid liess sich über folgende Stufen darstellen:

$$C_6H_5-CH_2-Br + Mg \longrightarrow C_6H_5-CH_2-MgBr \xrightarrow{+\ C_2H_5-CHO}$$

$$C_6H_5-CH_2-CHOH-CH_2-CH_3 \xrightarrow{PBr_3\ (-20°)} C_6H_5-CH_2-CHBr-CH_2-CH_3$$

$$\xrightarrow{+\ C_6H_5-S-Na} C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle S-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \qquad (XXXVII)$$

Die Reaktion zwischen Benzylmagnesiumbromid (aus Benzylbromid und Magnesium nach Grignard) und Propionaldehyd

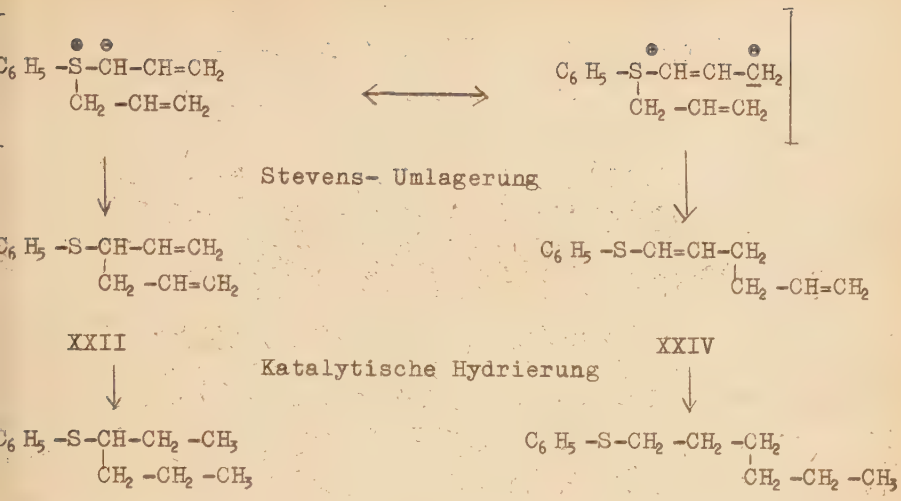
lieferte 1-Phenyl-butanol-(2).Die Ueberführung dieses Alkohols in das entsprechende Bromid musste mit Phosphortribromid bei -20° vorgenommen werden,um eine Isomerisierung des intermediär entstehenden Kations $C_6H_5-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3$ zu verhindern.1-Phenyl-butylbromid-(2) reagierte mit Thiophenol-Natrium zum gesuchten Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfid XXXVII, dessen Sulfon nach mehrmaligem Umkristallisieren und Chromatographieren an einer Säule aus neutralem Aluminiumoxyd bei 135 -137° schmolz.

Der analoge Reaktionsansatz mit Diallylsulfid sollte ebenfalls eine hohe Ausbeute an Produkten der normalen bezw. vinylogen Stevens-Umlagerung erbringen.Die destillative Trennung der organischen Anteile ergab folgende Fraktionen:

1. $Sdp._{10}$: 8o -128°, 1,6 g
2. $Sdp._{10}$: 128 -14o°, 6,1 g

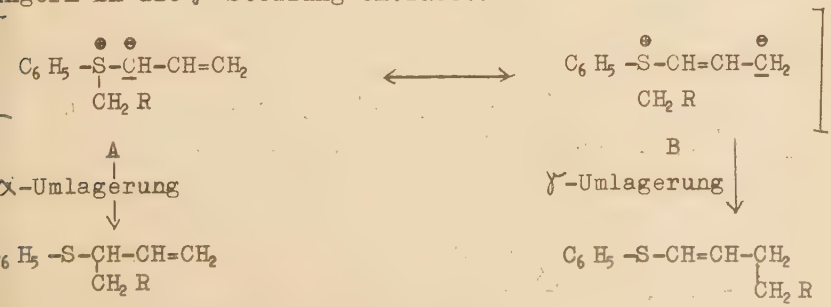
Das Gaschromatogramm der ersten Fraktion zeigte die Anwesenheit von 2o % unverändertem Ausgangssulfid und 5 % Phenylallylsulfid,dem Produkt des Allylid-Zerfalls.(Identifizierung durch Vergleich mit authentischem Material).

Die Analysendaten der zweiten Fraktion ergaben die für das Stevens-Umlagerungsprodukt geforderten Werte.An einer Silicon-Säule getrennt,zeigte das Sulfid eine Aufspaltung in zwei peaks im Grössenverhältnis 82 : 18.Nach der Hydrierung mit Platinoxyd in Eisessig zeigte sich das Gemisch identisch mit einer Vergleichsprobe aus 82 % 3-(Phenylmercapto)-hexan und 18 % 1-(Phenylmercapto)-hexan. Demnach sind die Produkte der normalen bezw. vinylogen Stevens-Umlagerung, 3-(Phenylmercapto)-hexadien-(1.6) (Seite 55,XXII) und 1-(Phenylmercapto)-hexadien-(1.6) (XXIV) in einer Ausbeute von 52 bezw. 12 % entstanden.



4. Zusammenfassung über das Verhalten von Allylsulfiden gegenüber Dehydrobenzol .

Die Ergebnisse der drei zuletzt genannten Umsetzungen zeigen eine gegenüber den Allylaminen beträchtliche Benachteiligung der vinylogen Stevens-Umlagerung.Diese hatte dort die normale Stevens-Umlagerung mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppe immer mehr in den Hintergrund gedrängt,während sie hier nur beim Allylmethylsulfid der α- Umlagerung den Rang abzulaufen vermag.Von den beiden mesomeren Grenzstrukturen A und B muss also die vinyloge Ylidform B benachteiligt sein.Dies bedeutet,dass der Sulfoniumschwefel gegenüber dem Ammoniumstickstoff stärker elektronenanziehend wirkt und daher die negative Ladung des Ylids nur ungern in die γ-Stellung entlässt.



Nur im Falle des Methylallysulfids (R=H), wo eine Gruppe mit ausgesprochenem (-F)-Effekt am Sulfoniumschwefel sitzt, vermag die β-Stevens-Umlagerung die α-Umlagerung zu übertreffen.

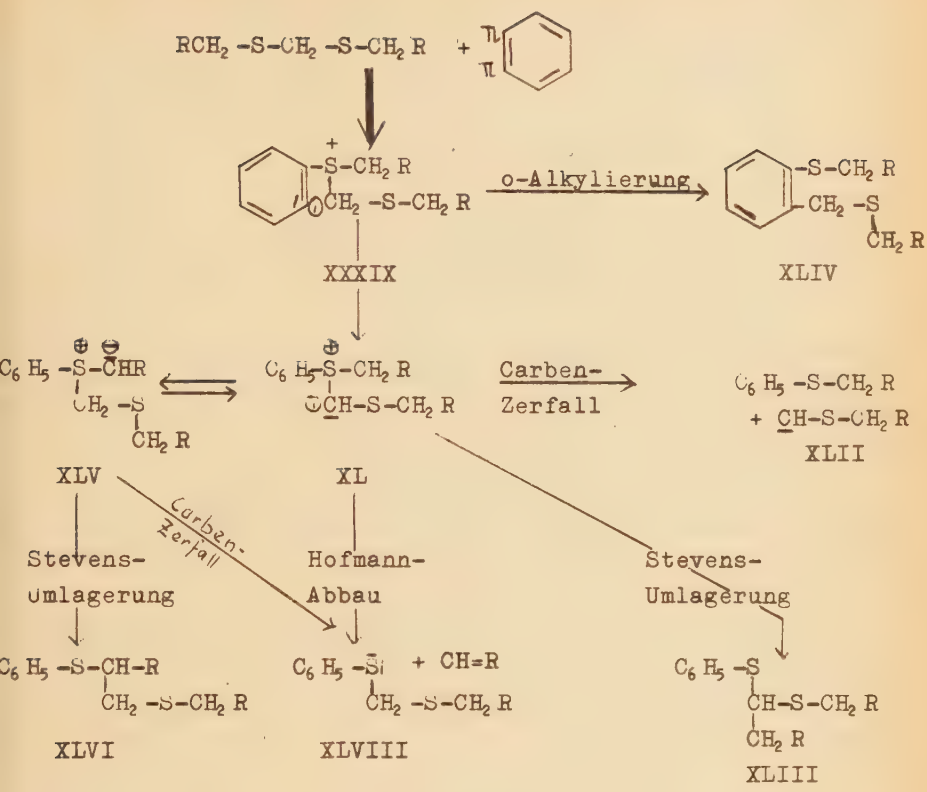
Immer dann, wenn ein zum Schwefel β-ständiges Proton vorhanden ist, erfolgt auch bei den Allylsulfiden der Ladungsausgleich des Ylids durch Hofmann-Abbau.

D. Umsetzungen von Methylen-bis-sulfiden mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid.

Bei den analogen Umsetzungen auf dem Amingebiet ermöglichte die leichte Bildung eines durch Mesomerie stabilisierten Dialkyl-aminomethyl-kations $[\overset{\oplus}{C}H_2-NR_2 \longleftrightarrow CH_2=\overset{\oplus}{N}R_2]$ eine o-Alkylierung des durch Anlagerung von Methylen-bis-amin an Dehydrobenzol entstehenden Ammonium-betains (Seite 22).

Die analogen Reaktionen mit Methylen-bis-sulfiden der allgemeinen Formel $RCH_2-S-CH_2-S-CH_2R$ liessen dagegen nach den bisherigen Erfahrungen eine bevorzugte Ylidbildung mit nachfolgendem Ladungsausgleich durch Hofmann-Abbau erwarten, solange im Alkylrest R ein zum Schwefel β-ständiges Proton vorhanden ist.

Fehlt ein solches Proton, wie im Falle des Methylen-bis-benzyl- und -methyl-sulfids ($R=C_6H_5$ bezw. R=H), so sollten Stevens-Umlagerung und Carbenzerfall zum Zuge kommen.



R: a) R= C_6H_5 c) R= CH_3 e) R= $-CH=CH_2$
b) R= H d) R= C_2H_5 f) R= $-C_6H_5$

1. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-benzylsulfid.

Der o,o25 molare Reaktionsansatz lieferte bei der stillation im Hochvakuum ein Sulfidgemisch vom Sdp.$_{0,01}$: -126°. Die Fraktion erwies sich im Gaschromatographen als Gemisch zweier etwa im Mengenverhältnis 1:10 entstandener

Sulfide. Der peak der höhersiedenden Substanz konnte ohne Schwierigkeiten dem Phenylbenzylsulfid ($XLII_a$) zugeordnet werden, das demnach in einer Ausbeute von 42 % entstanden war.

Das zweite Sulfid, das gaschromatographisch auch in allen übrigen Ansätzen mit Methylen-bis-sulfiden nachweisbar war, konnte zunächst nicht identifiziert werden.

Wurde die Umsetzung mit Methylen-bis-benzylsulfid mit Dehydrobenzol mit einem Ueberschuss an o-Fluor-phenylmagnesiumbromid durchgeführt, so wuchs die Ausbeute der unbekannten Substanz auf Kosten des Phenylbenzylsulfids. Bei einem 100 proz. Ueberschuss an o-Fluor-phenylmagnesiumbromid entstand sie zu 2,0 g, konnte durch mehrfache fraktionierte Destillation im Hochvakuum isoliert und durch Analysendaten, Gaschromatogramm und Misch-Schmp. des Sulfones mit authentischem Material (Misch-Schmp. 121°) eindeutig als D i p h e n y l s u l f i d identifiziert werden. (Ausbeute bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen 6 %).

Ein Produkt der Stevens-Umlagerung (XLVI oder XLIII) konnte dagegen weder durch Destillation abgetrennt, noch im Destillationsrückstand isoliert werden. Die Suche nach dem durch Carbenzerfall des isomeren Ylids XLV entstandenen Phenylthio-benzylthio-methan ($XLVIII_a$) war ebenfalls vergeblich.

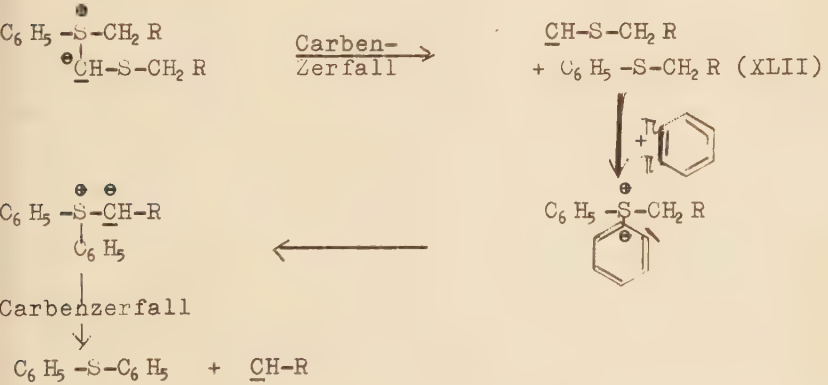
2. <u>Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-äthylsulfid.</u>

Diese Reaktion sollte eine hohe Ausbeute an Phenylthio-äthylthio-methan $XLVIII_c$ und Aethylen erbringen. Die Erwartungen erfüllten sich jedoch nicht. Es bildete sich kaum Aethylen (ca. 5 % der erwarteten Menge) und der gaschromatische Vergleich mit einer nach H. Böhme [35])

dargestellten authentischen Probe zeigte keine Spur des erwarteten Produktes XLVIII.

Statt dessen enthielt der Ansatz neben 30 % unverändertem Ausgangsmaterial 3,3 g (49 %) eines Sulfids, das durch Destillation über eine Drehbandkolonne isoliert und durch Vergleich der IR-Spektren, sowie Misch-Schmp. des Sulfons als Phenyläthylsulfid $XLII_c$ identifiziert werden konnte. Ein weiterer kleiner peak des Gaschromatogramms der destillierten organischen Anteile konnte wiederum dem Diphenylsulfid zugeordnet werden.

Für die überraschende Entstehung von Diphenylsulfid bei allen Umsetzungen der Methylen-bis-sulfide gibt es nur eine Erklärung:



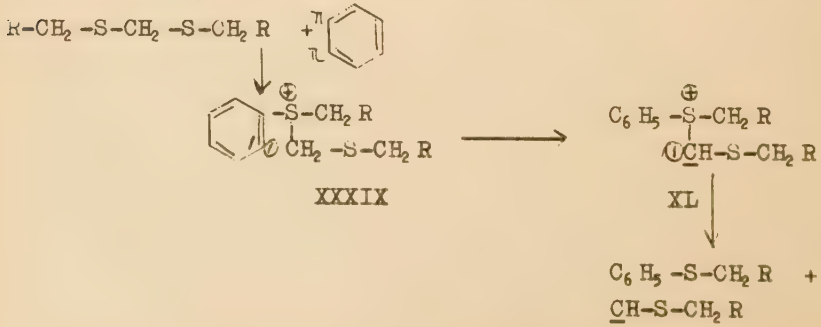
Das durch Carbenzerfall des Ylids XL entstehende Phenylalkylsulfid XLII lagert zu einem geringen Teil ein zweites Mal Dehydrobenzol an unter Bildung eines neuen Betains, das sich sofort zum Ylid isomerisiert, welches in bekannter Weise durch Carbenzerfall zu Diphenylsulfid reagiert. Mit dieser Reaktionsfolge steht auch die dem Diphenylsulfid etwa entsprechende, durch Isomerisierung des Carbens entstehende Menge Olefin in Einklang.

3. Die Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-methylsulfid und Methylen-bis-propylsulfi

Auch bei diesen Umsetzungen entstanden lediglich Phenylmeth sulfid und Phenylpropylsulfid ($XLII_a$ und $XLII_d$) zu 42 bezw. 53 % neben einer sehr geringen Menge Olefin, während 33 bezw. 32 % des eingesetzten Sulfids unverändert zurückgewonnen wurden.

Die als Vergleichspräparate dargestellten Produkte des Hofmann-Abbaus, Phenylthio-methylthio-methan $XLVIII_b$ und Phenylthio-propylthio-methan $XLVIII_d$ waren im Gaschromatogramm des destillierten Reaktionsansatzes auch nicht spurenweise zu finden. Dagegen zeigte sich wiederum ein Peak, der die Entstehung von Diphenylsulfid zu 8 bezw. 7 % bewies. Folgeprodukte des isomeren Ylids XLV konnten auch hier nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktionen nehmen demnach folgenden Lauf: Die durch Anlagerung der Methylen-bis-sulfide an Dehydrobenzol entstehenden Sulfoniumbetaine XXXIX stabilisieren sich sofort zu den isomeren Yliden XL. Diese lagern sich jedoch nicht wie bei den Alkylsulfiden unter Wanderung eines β-Protons



durch Hofmann-Abbau um,sondern durch Carbenzerfall der Ylide entstehen Phenylalkylsulfide.

Carbenzerfall der Ylide war bei früheren Umsetzungen immer nur dann als Ausweichreaktion eingetreten,wenn entweder in Ermangelung eines β-ständigen Protons kein Hofmann-Abbau eintreten konnte,oder wenn eine ungern wandernde Gruppe die Stevens-Umlagerung erschwerte.Im Falle der Methylen-bis-sulfide wird dieser Ylidzerfall dagegen zur Hauptreaktion und vermag sogar dem Hofmann-Abbau den Rang abzulaufen.

Den Anlass zu dieser überraschenden Reaktionsweise kann nur das zweite im Molekül befindliche Schwefelatom des Ylids geben,dessen Einfluss noch eingehender Diskussion bedarf.(Siehe Abschnitt IV).

4.Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-phenylsulfid.

Dieser Ansatz sollte in erster Linie dazu dienen,das durch Ylidzerfall entstehende Phenylmercapto-carben $C_6H_5-S-\underline{C}H$ nach der Methode von U.Schöllkopf [37] in einer Abfangreaktion mit Isobuten als Cyclopropanderivat nachzuweisen.

Die Destillation des 0,05 mol. Reaktionsansatzes lieferte aber nur Diphenylsulfid in einer Ausbeute von 55 %. Ein Additionsprodukt des Carbens war im Gaschromatogramm nicht nachweisbar.

5. Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-allylsulfid.

Bei dieser Reaktion sollte nach den bisher gefundenen Ergebnissen Phenylallylsulfid XLII$_e$, das Produkt des Ylidzerfalls in hoher Ausbeute entstehen.

Die gaschromatographische Trennung der destillierten organischen Anteile des Reaktionsansatzes bewies tatsächlich die Bildung dieses Sulfids, allerdings nur in einer Ausbeute von 6 %. Daneben waren 4 % Diphenylsulfid entstanden; (Identifizierung durch gaschromatographischen Vergleich mit authentischem Material.)

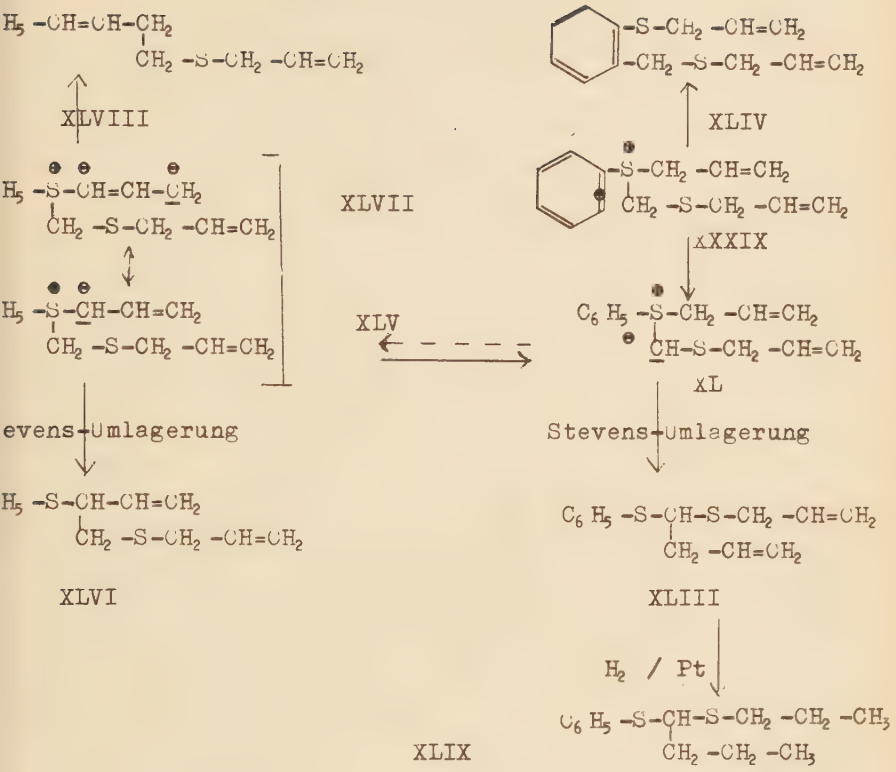
Als Hauptprodukt der Reaktion liessen sich durch fraktionierte Destillation i. Vak. 4,2 g eines unbekannten Sulfids vom Sdp.$_{0,01}$: 112-116° isolieren, dessen Analysendaten überraschenderweise die Bildung eines Produktes der Summenformel $C_{13}H_{16}S_2$ bewiesen.

Bei dem unbekannten Sulfid kann es sich um vier verschiedene Substanzen handeln, nämlich

a) um das durch o-Alkylierung aus dem Betain XXXIX entstandene Produkt XLIV

b) um das sich aus dem Ylid XL durch Stevens-Umlagerung gebildete Sulfid XLIII .

c) Das zum Ylid XL isomere Allylid XLV hätte sich zu XLVI, das vinyloge Ylid XLVII zu XLVIII nach Stevens umlagern müssen.

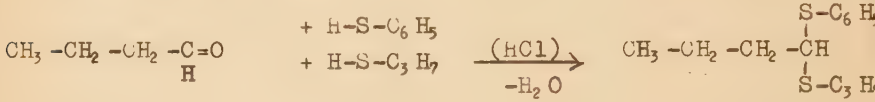


Im IR-Spektrum des unbekannten Sulfids fehlten die für disubstituierte Verbindungen charakteristischen Banden.

Hätte sich bei diesem Ansatz tatsächlich vorwiegend s Allylid XLV gebildet, so müsste neben dem Produkt der rmalen Stevens-Umlagerung XLVI auch das der vinylogen VIII in vergleichbarer Menge entstehen. Das Gaschromato- amm zeigte jedoch nur die Anwesenheit einer einzigen bstanz. Folglich musste die Reaktion über das Ylid XL m Stevens-Umlagerungsprodukt XLIII geführt haben.

Zur Identifizierung wurde das unbekannte Sulfid in Eisessig mit Platinoxyd katalytisch hydriert, wobei 1-Phenylthio-1-propylthio-butan XLIX entstehen müsste.

Die Synthese des Vergleichspräparates gelang durch Umsetzung von Butyraldehyd mit äquimolaren Mengen Propylmercaptan und Thiophenol unter den bekannten Bedingungen der Thioacetal-Bildung.



XLIX

Die IR-Spektren sowie die Gaschromatogramme der beiden Sulfide zeigten völlige Identität. Die Sulfone beider Substanzen waren leider nicht zur Kristallisation zu bringen, so dass kein Vergleich der Schmelzpunkte möglich war.

6. Zusammenfassung über das Verhalten von Methylen-bis-sulfiden gegenüber Dehydrobenzol.

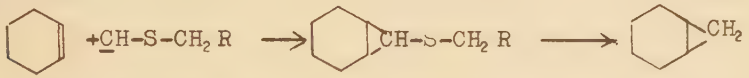
Die durch Anlagerung von Methylen-bis-aminen an Dehydrobenzol entstehenden Ammoniumbetaine stabilisieren sich unter Wanderung eines Dialkylaminomethyl-kations $\left[\overset{\oplus}{C}H_2-NR_2 \longleftrightarrow CH_2=\overset{\oplus}{N}R_2\right]$ in o-Stellung zu o-Aminobenzyl-aminen.

Bei den analogen Sulfoniumbetainen dagegen ist die Weiterreaktion zum Ylid energetisch mehr begünstigt. Die Schwefel-Ylide gleichen ihre Ladungen im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen nicht durch Hofmann-Abbau, sondern durch Carbenzerfall bezw. Stevens-Umlagerung aus.

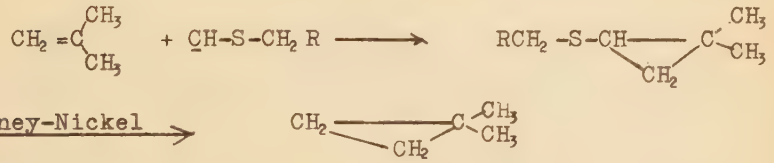
Der Grund für dieses abweichende reaktive Verhalten dürfte im zweiten Schwefelatom des Moleküls zu suchen sein. (Siehe Abschnitt IV).

Für das durch Ylidzerfall entstehende Alkylmercaptocarben [$\underline{C}H-S-CH_2R \longleftrightarrow \overset{\ominus}{C}H=\overset{\oplus}{S}-CH_2R$], das in seiner Reaktionsweise im Vergleich zum Methylen einen abgeschwächt elektrophilen Charakter zeigen sollte [36], stehen grundsätzlich folgende Nachweisreaktionen zur Verfügung:

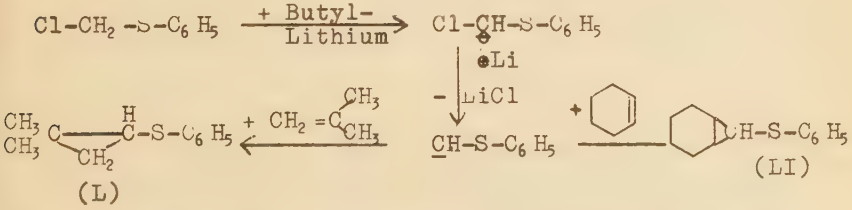
1. Abfangreaktion mit Cyclohexen zu Alkylmercaptonorcaranen und Entschwefelung mit Raney-Nickel zu Norcaran.



2. Abfangreaktion mit Isobuten zu Cyclopropanderivaten [37].



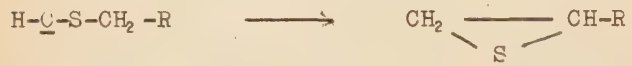
U.Schöllkopf und G.J. Lehmann [37] konnten bei der Einwirkung von Butyl-lithium auf Chlormethyl-phenylsulfid das entstehende Phenylmercaptocarben zu 6o % mit Isobutylen zum 1,1-Dimethyl-2-phenylmercapto-cyclopropan (L)



und in unbekannter Ausbeute mit Cyclohexen zu den isomeren 7-Phenylmercapto-norcaranen (LI) abfangen.

Doch hatten bereits V. Franzen und G.J.Schmidt [38] gefunden, dass sich Methylcarben und höhere Carbene nur noch sehr schlecht an die olefinische Doppelbindung anlagern. Sie reagieren viel lieber unter Isomerisierung zu Olefinen oder Dreiringen.

Somit könnte das entstehende Alkylmercapto-carben auch als Thiiran LII gefunden werden.



LII

Entsprechende Vergleichspräparate für R=H und R= CH_3 (Aethylensulfid und Propylensulfid) konnten ohne Schwierigkeit dargestellt werden. Die Reaktionsansätze mit Methylen-bis-methylsulfid (R=H) und Methylen-bis-äthylsulfid (R= CH_3) enthielten jedoch keine nachweisbaren Mengen an Aethylensulfid bezw. Propylensulfid.

Alle bisherigen Umsetzungen von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Methylen-bis-sulfiden wurden in absol. Cyclohexen und in Gegenwart von Isobuten wiederholt. In keinem Falle konnte ein definiertes Produkt einer Carben-Abfangreaktion nachgewiesen, geschweige denn isoliert werden.

Dieser Befund lässt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen:

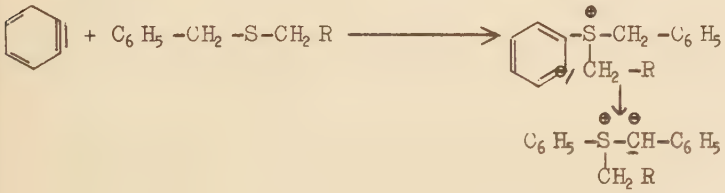
Das entstehende Alkylmercaptocarben $\underline{C}H\text{-}S\text{-}CH_2R$ kann möglicherweise sehr rasch polymerisieren oder schneller mit Dehydrobenzol als mit Olefinen reagieren.

Entsprechend den Befunden von V. Franzen und Ch. Mertz [30] bei der Umsetzung von Dimethylsulfid mit Dehydrobenzol rollt die Reaktion vielleicht auch hier nicht über ein freies Carben, sondern über einen Komplex assoziierter Ylidmolekeln ab.

E. Umsetzung des o-Fluor-phenylmagnesiumbromids mit p-Nitrobenzylsulfiden.

Die durch Anlagerung von Sulfiden an Dehydrobenzol entstehenden Betaine lagern sich stets zu den energetisch begünstigten Yliden um.

Werden B e n z y l s u l f i d e als nucleophil angreifende Agenzien eingesetzt, so entstehen die Benzylide, nicht die Alkylide. (Ausnahme Benzylallylsulfid).



Die Einführung einer p-ständigen, stark elektronensaugenden Gruppe dürfte die am Carbeniatanion lokalisierte negative Ladung des Ylids erheblich beeinflussen.

Um die dadurch hervorgerufene Veränderung der Reaktivität des Ylids zu prüfen, wurden p-Nitrobenzylsulfide mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid umgesetzt.

1. Die Einwirkung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid auf p-Nitrobenzyl-methylsulfid und p-Nitrobenzyl-äthylsulfid.

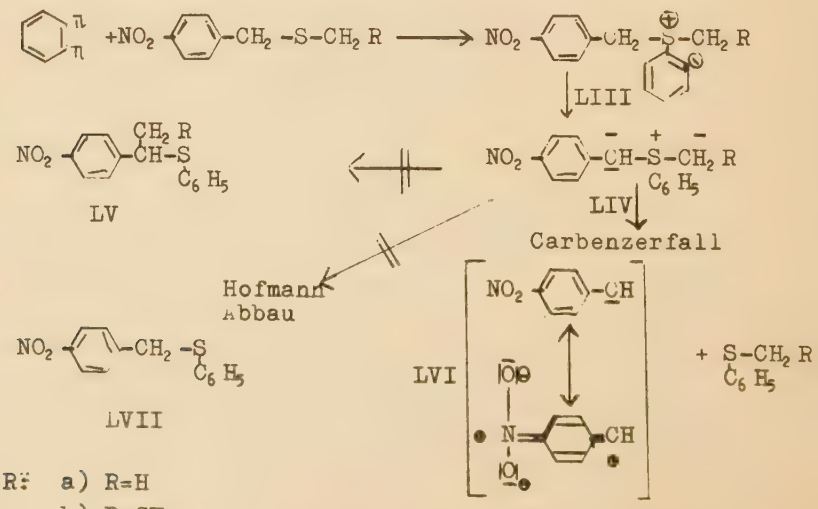
Die Darstellung der Sulfide gelang in 40 bezw. 58 proz. Ausbeute aus p-Nitrobenzylchlorid und Nartiummercaptid in absol. Äthanol.

Bei der Umsetzung des p-Nitrobenzyl-methylsulfids mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid zeigte sich im Gegensatz zu den Benzylsulfiden eine merkliche Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach der Trennung in organische und anorganische Anteile wurden durch Destillation 2o % Phenylmethylsulfid als Produkt des Ylidzerfalls und 5o % unverändertes Ausgangsmaterial gefunden. Das Produkt der Stevens-Umlagerung (LV) liess sich nicht isolieren.

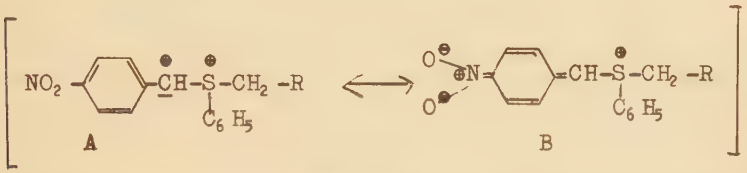
Der Reaktionsansatz mit Benzyläthylsulfid hatte zu 54 % Phenylbenzylsulfid und Aethylen als Folgeprodukte des Hofmann-Abbaus ergeben. Carbenzerfall war nicht eingetreten.

Das durch Anlagerung von p-Nitrobenzyl-äthylsulfid an Dehydrobenzol entstehende Ylid LIV_b zerfällt dagegen in Phenyläthylsulfid und ein Carben LVI_b. Der Ladungsausgleich durch Hofmann-Abbau tritt völlig in den Hintergrund. Als Reaktionsprodukte wurden neben 55 % Ausgangssulfid nur 12 % Phenyläthylsulfid und ca. 1 % Aethylen, dagegen kein p-Nitrobenzyl-phenylsulfid $LVII_b$ gefunden.



Die p-Nitrobenzylsulfide reagieren also ganz anders als die Benzylsulfide.

Das aus dem Betain entstehende p-Nitrobenzylid LIV hat im Gegensatz zu den Benzyliden eine zusätzliche Möglichkeit der Stabilisierung durch Ausbildung der mesomeren Grenzform B.



A B

Dadurch werden Hofmann-Abbau und Stevens-Umlagerung zu Gunsten des Carben-Zerfalls in den Hintergrund gedrängt.

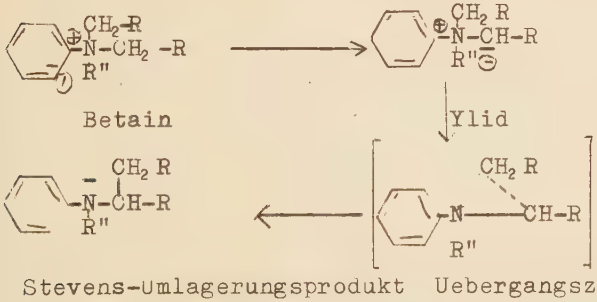
F. Uebersichtstabelle.

Amin bezw. Sulfid	Umsatz	Stevens-Umlager. α	Stevens-Umlager. ß	Ylidzerfall	Hofm. Abbau	o-Alkylierung
$N-(CH_3)_3$		3	-	65	-	-
$N-(C_2H_5)_3$		4	-	-	65	-
$C_6H_5-CH_2-N-(CH_3)_2$		21	-	41	-	-
$(C_6H_5-CH_2)_2-N-CH_3$		42	-	-	-	-
$(CH_3)_2-N-CH_2-N-(CH_3)_2$		-	-	37	-	31
		-	-	19	-	32
$CH_2=CH-CH_2-N-(CH_3)_2$		15	13	18	-	-
$CH_2=CH-CH_2-N-(C_2H_5)_2$		18	53	-	-	-
$CH_2=CH-CH_2-N-(C_3H_7)_2$		-	43	-	-	-
$CH_2=CH-CH_2-N-(C_4H_9)_2$		-	48	-	-	-
$C_6H_5-CH_2-S-C_2H_5$	75	-	-	-	54	-
$C_6H_5-CH_2-S-C_3H_7$	80	-	-	-	60	-
$C_6H_5-S-CH_3$	90	14	-	24	-	-
$(C_6H_5-CH_2)_2-S$	80	20	-	11	-	-
$C_6H_5-CH_2-S-C_6H_5$	60	-	-	25	-	-
$C_2H_5-S-C_2H_5$	78	-	-	-	74	-
$C_2H_5-S-CH_3$	75	-	-	3	52	-
$C_2H_5-CH(CH_3)-S-C_6H_5$	57	-	-	21	-	-
CH_3-S-CH_3	70	-	-	64	-	-
$(CH_3)_3C-S-C(CH_3)_3$	44	-	-	-	12	-
$CH_2=CH-CH_2-S-C_2H_5$	80	-	-	-	60	-
$CH_2=CH-CH_2-S-C_3H_7$	84	-	-	-	59	-
$CH_2=CH-CH_2-S-C_4H_9$	78	-	-	-	57	-
$CH_2=CH-CH_2-S-CH_3$	80	12	19	12	-	-
$CH_2=CH-CH_2-S-CH_2-C_6H_5$	77	49	7		-	-
$(CH_2=CH-CH_2)_2-S$	80	52	12	5	-	-
$(C_6H_5-CH_2-S)_2-CH_2$		-	-	42	-	-
$(C_2H_5-S)_2-CH_2$	70	-	-	49	-	-
$(CH_3-S)_2-CH_2$	67	-	-	42	-	-
$(C_3H_7-S)_2-CH_2$	68	-	-	53	-	-
$(C_6H_5-S)_2-CH_2$		-	-	55	-	-
$(CH_2=CH-CH_2-S)_2-CH_2$	65	55	-	6	-	-
$NO_2-C_6H_4-CH_2-CH_3$	50	-	-	20	-	-
$NO_2-C_6H_4-CH_2-C_2H_5$	45	-	-	12	-	-

V. Vergleichende Betrachtung des Verhaltens von Aminen und Sulfiden gegenüber o-Fluor-phenylmagnesiumbromid.

Die durch Anlagerung von tertiären Aminen an Dehydrobenzol entstehenden Ammoniumbetaine wandeln sich durch α-Eliminierung eines Protons in Ylide um, die ihre Ladung bevorzugt im Sinne einer Stevens-Umlagerung ausgleichen.

Die Umlagerung wird dadurch ausgelöst, dass das α-ständige Kohlenstoffatom einer leicht beweglichen, am Stickstoff gebundenen Alkyl-oder Benzylgruppe in den Einflussbereich der starken negativen Ladung am Kohlenstoffatom des Ylids gerät und in einem Dreiring ihren Platz vom Stickstoff zum Carbeniat-Anion wechselt.



Bei den analogen Schwefelyliden tritt dagegen der Hofmann-Abbau an Stelle der Stevens-Umlagerung, solange die Bildung eines Olefins durch spannungsfreie Wanderung eines Protons über einen quasi-Fünfring im Sinne einer α,β-Tautomerie möglich ist. Eine Ausnahme machen die durch Anlagerung von Methylen-bis-sulfiden und p-Nitrobenzylsulfiden an Dehydrobenzol entstehenden

Ylide. Sie gleichen ihre Ladungen bevorzugt durch Carbenzerfall aus.

Dieses abweichende Verhalten des Schwefels muss auf der Verschiedenheit der Grössenverhältnisse und Elektronenzustände des Stickstoffs und Schwefels beruhen.

Beim Ammoniumsalz beruht die Ylidbildung darauf,dass durch den elektronensaugenden Ammoniumstickstoff ein Proton des α-ständigen Kohlenstoffs gelockert und dadurch beim Angriff einer Base bevorzugt abgelöst wird.

Die bei Allylaminen nicht beobachtete,bei den Umsetzungen mit Allylsulfiden jedoch auffällige Benachteiligung der vinylogen- gegenüber der normalen Stevens-Umlagerung zeigt,dass der Sulfoniumschwefel stärker elektronenanziehend wirkt,als der Ammoniumstickstoff.

Zusätzlich kommt aber beim Schwefel ein weiterer elektronischer Effekt hinzu: Er ist als Element der dritten Periode nicht an das für den Stickstoff streng geltende Oktett- Postulat gebunden,sondern er hat grundsätzlich die Möglichkeit,durch Auffüllen seiner 3d-orbitals ohne grossen Energieaufwand eine Zwölferschale auszubilden.

Auf die Ylidbildung beim Ammonium-und Sulfoniumsalz übertragen bedeutet dies,dass der Ammoniumstickstoff nur dann zur Ylidbildung befähigt ist,wenn eine starke angreifende Base ein durch den induktiven Effekt des Stickstoffs gelockertes Proton vom α- Kohlenstoffatom ablösen und die dazu nötige Energie durch ihre Neutralisationswärme aufbringen kann. [11)]

Auch beim Sulfoniumbetain ist die bevorzugte Ablösung eines α-ständigen Protons lediglich dem induktiven Effekt des Schwefels zuzuschreiben.

Das auf diese Weise entstehende Schwefel-Ylid hat im Gegensatz zum Stickstoff-Ylid die Möglichkeit,durch Auffüllen der 3d-orbitals des Schwefelatoms die mesomere Y l e n - Form zu bilden.

Dadurch gerät das Molekül in eine Energiemulde,was zur Folge hat,dass die Reaktion einseitig in Richtung auf das Ylen verschoben wird.

Als unmittelbare Folge dieser zusätzlichen mesomeren Grenzform tritt bei Schwefel-Yliden eine weitgehende Verschmierung der negativen Ladung am Carbeniat-Anion auf, da dieses jetzt nicht mehr in dem Masse Träger der negativen Ladung ist wie beim Stickstoff-Ylid.

Der Primärschritt bei der Stevens-Umlagerung besteht nun aber darin,dass die starke,streng lokalisierte negative Ladung des Ylids eine leicht bewegliche Gruppe vom " Onium- Ion " unter Hinterlassung des bindenden Elektronenpaares zu sich herüberzieht.Die mangelnde Lokalisierung der negativen Ladung am Carbeniat-Anion des Schwefel-Ylids nimmt der Stevens-Umlagerung aber von vornherein diese notwendige Voraussetzung.Dafür verschiebt die leicht mögliche Bildung des gasförmigen Olefins das Gleichgewicht der Reaktion zu Gunsten des Hofmann-Abbaus,da hierfür lediglich die Wanderung eines β-ständigen Protons über eine fünfgliedrige Protonenbrücke nötig ist.

Erst dann,wenn die Olefinbildung in Ermangelung eines β-ständigen Protons im Ylid unmöglich ist, wird für die Stevens-Umlagerung ein starker Konkurrent ausgeschaltet,so dass sie selbst wieder zum Zuge kommen kann.

Die Ausbeute an Stevens-Umlagerungsprodukt hängt jetzt nur davon ab

a) wie leicht die zweite sich im Ylidmolekül befindende Gruppe den Platz vom Schwefel an das benachbarte Carbeniat-Anion wechselt und
b) wie stark die negative Ladung des Ylids lokalisiert ist.

Ylide mit leicht beweglichen Allyl-und Benzyl-Gruppen lassen daher höhere Ausbeuten an Stevens-Umlagerungsprodukt erwarten,als solche mit wandernden Methylgruppen,wo stets der Carbenzerfall eine nicht unbedeutende Rolle spielt.Für Ylide mit P h e n y l - Gruppen schliesslich bleibt dieser als einziger Weg der Weiterreaktion.

Die in der folgenden Tabelle zusammengefassten Ausbeuten zeigen deutlich den Anstieg der Stevens-Umlagerung auf Kosten des Ylidzerfalls beim Uebergang vom Phenyl- und Methyl- zum Benzyl-und Allyl-Rest als wandernder Gruppe.

Die Lokalisierung der negativen Ladung des Ylids am Carbeniat-Anion dürfte als zweiter Faktor die entscheidende Rolle für das Auftreten eines Stevens-Umlagerungsproduktes spielen.

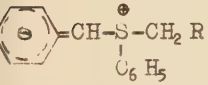
Die Ergebnisse der Tabelle zeigen,dass die Stevens-Umlagerung im Allylid leichter als im Benzylid vonstatten

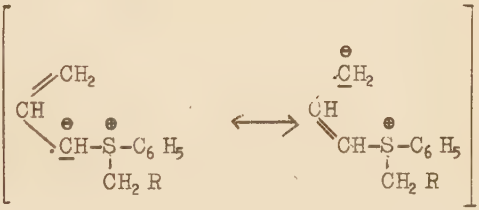
eht,was freilich nichts über die Leichtigkeit der
enzylid- bezw. Allylidbildung aussagt.

ulfid+)	Ylid	Wandernde Gruppe	Stevens-Umlager. ges.	α	γ	Ylid-Zerf.	Hofm. Abbau
enzyl-phenyl	Benzyl	Phenyl	-	-	-	4o	-
enzyl-methyl	Benzyl	Methyl	14	14	-	29	-
ibenzyl	Benzyl	Benzyl	2o	2o	-	14	-
llyl-methyl	Allyl	Methyl	37	15	22	15	-
llyl-benzyl	Allyl	Benzyl	7o	61	9		-
iallyl	Allyl	Allyl	8o	66	14	6	-
-NO_2 -Benzyl-methyl		Methyl	-	-	-	26	-
-NO_2 -Benzyl-äthyl		H	-	-	-	2o	-
enzyl-äthyl		H	-	-	-	-	72

) Um vergleichbare Werte heranzuziehen,sind alle hier aufgeführten Ausbeuten nicht auf das e i n gesetzte, sondern auf das jeweils u m gesetzte Sulfid bezogen.

Möglicherweise liegt hier ein Fall unterschiedlicher Anionen-Nucleophilie" vor [41]: Beim Benzylid besteht die öglichkeit der Ladungsverschmierung über den ganzen Benzolern,während im Allylid ein Ligand durch das strenger okalisierte Elektronenpaar stärker angezogen wird.

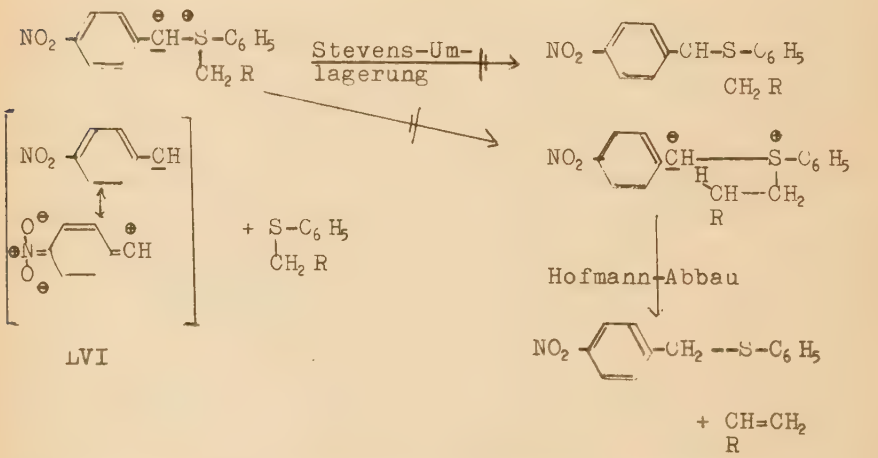




Als Folge dieser Ladungsverschmierung nimmt beim Uebergang vom Allylid zum Benzylid der Ylidzerfall auf Kosten der tevens-Umlagerung zu.

Wenn es gelingt,die negative Ladung des Benzylids am Carbeniat-Anion noch stärker zu delokalisieren,so sollte die Stevens-Umlagerung kaum mehr zum Zuge kommen und völlig vom Ylidzerfall übertroffen werden.

Die Umsetzungen mit p-Nitrobenzylsulfiden zeigen, dass durch die Einführung der stark elektronensaugenden Nitrogruppe in p-Stellung die Nucleophilie des p-Nitrobenzylids so stark vermindert wird,dass das Carbeniat-Anion nicht mehr in der Lage ist,eine Methylgruppe vom Sulfoniumschwefel zu sich herüberzuziehen.Es ist sogar unfähig,ein Proton vom zum Schwefel β-ständigen Kohlenstoffatom über einen quasi-Fünfring zu übernehmen,um dadurch den Hofmann-Abbau einzuleiten.

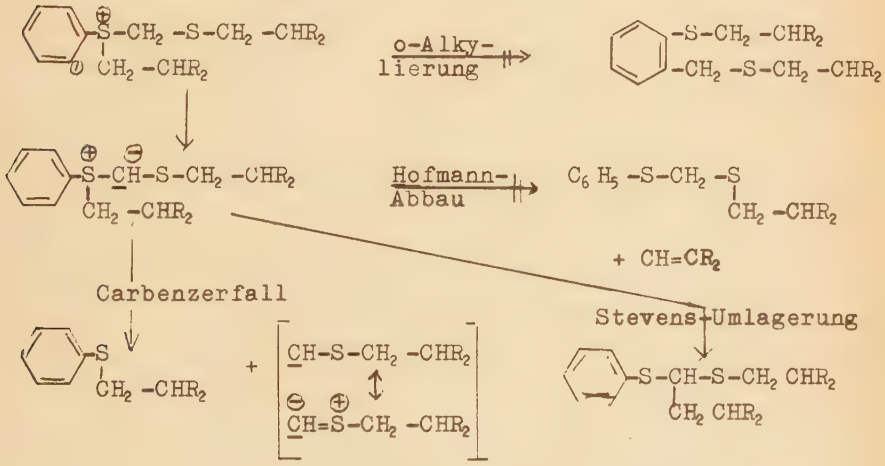


LVI

Dem Ylid bleibt daher nur der Ladungsausgleich durch Carbenzerfall.Eine wesentliche energetische Begünstigung dürfte dieser Reakrionsweg durch die Bildung des durch Mesomerie stabilisierten Carbens LVI erfahren.

Wie sehr die Bildung eines energiearmen Carbens die Reaktivität der Ylide beeinflussen kann, zeigen die Ergebnisse der Umsetzungen mit Methylen-bis-sulfiden.

Die Ausbildung der Ylen - Form läuft hier der bei Methylen-bis-aminen beobachteten o-Alkylierung den Rang ab; die Bildung des durch Mesomerie stabilisierten Alkylmercapto-Carbens drängt auch bei Gegenwart eines β-ständigen Protons den Hofmann-Abbau in den Hintergrund und bewirkt den Ladungsausgleich des Schwefel-Ylids durch Carbenzerfall oder Stevens-Umlagerung.

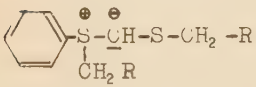


Die unterschiedliche Reaktionsweise der Methylen-bis-sulfide gegenüber Alkylsulfiden mag ausserdem noch auf der induktiv elektronenanziehenden Wirkung des zweiten im Molekül anwesenden Schwefelatoms beruhen.

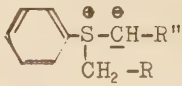
E.A.Fehnel und M.Carmack [40] führen die bei Alkylsulfiden mit steigender Alkylsubstitution auftretende Verschiebung der UV-Absorptionsbanden ins längerwellige

Gebiet auf eine vom S-Atom induzierte Anhäufung negativer Ladung am Schwefel zurück.

Auf die bei Methylen-bis-sulfiden auftretenden Ylide übertragen bedeutet dies, dass das zweite Schwefelatom im Ylid LVIII die negative Ladung des Carbeniat-Anions mehr beeinflusst, als es bei den Yliden der Alkylsulfide (LIX) die Alkylgruppe -R" vermag.



LVIII



LIX

Die negative Ladung des Schwefel-Ylids LVIII wird demnach durch folgende Faktoren verändert:

1. durch den induktiven Effekt des Sulfonium-Schwefels;
2. durch die Ausbildung der Ylenform;
3. durch das zweite Schwefelatom des Moleküls.

Alle diese Einflüsse haben eine Verminderung der Nucleophilie des Carbeniat-Anions zur Folge und bewirken dadurch die überraschende Reaktionsweise der Methylen-bis-sulfide.

Experimenteller Teil

A l l g e m e i n e s

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die luft und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden in einem getrockneten Stickstoffstrom durchgeführt,der zur Befreiung von Sauerstoff über eine mit Kupfer versehene Infusorienerde bei 2oo° geleitet wurde.

Alle gaschromatographischen Untersuchungen wurden in einem Beckman-Gaschromatographen mit Kolonnen Sil 6 ft. bei Temperaturen zwischen 2o und 22o° vorgenommen.

Die quantitative Auswertung der gaschromatographisch erhaltenen Kurven geschah durch Integrieren der peaks unter der Annahme von Dreiecksflächen.

A. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Benzylsulfiden.

1. Die Umsetzung mit Benzyläthylsulfid.

In einem mit Stickstoff gefüllten, mit Rührer, Kühler und zwei Tropftrichtern versehenen Vierhalskolben wurden 1,5 g (0,06 Gramm-Atom) Magnesiumspäne und 60 ml absol. Tetrahydrofuran vorgelegt. Nachdem auf Zutropfen einer Lösung von 9,5 g (0,055 Mol) o-Fluorbrombenzol in 50 ml absol. Tetrahydrofuran innerhalb weniger Minuten unter Erwärmung Reaktion eingetreten war, wurden 7,5 g Benzyläthylsulfid in einem Schuss zugegeben. Das Gemisch musste anfangs mit Eiswasser gekühlt werden. Das entstehende Olefin liess sich mit dem durch die Apparatur geleiteten Stickstoffstrom in eine mit Brom-Chloroform gefüllte Vorlage übertreiben und dort als Dibromid isolieren. Nach 10 Min. klang die Reaktion ab; dreistdg. Kochen am Rückfluss führte sie zu Ende.

Aus der braungrünen Lösung schied sich beim Erkalten Magnesium-bromfluorid in farblosen Kristallen ab. Das Gemisch wurde im Scheidetrichter mit ges. Ammonchloridlösung extrahiert, die zwar anorganische Salze löst, sich aber mit Tetrahydrofuran nicht mischt.

Die organische Schicht, ebenso die Ammonchloridlösung wurden mit Aether extrahiert und die vereinigten Aetherauszüge nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat am Wasserstrahlvakuum destilliert. Folgende Fraktionen liessen sich unterscheiden:

1. Sdp_{12}: 71-16o° , 2,3 g
2. Sdp_{12}: 163-17o° , 5,4 g

Die erste Fraktion bestand zu 95 % aus unverändertem Ausgangsmaterial,wie der gaschromatographische Vergleich mit Benzyläthylsulfid ergab.

Die zweite Fraktion erstarrte beim Stehen im Eisschrank und schmolz bei 38-4o°. Ihr Sulfon ergab beim Mischen mit Phenylbenzylsulfon keine Depression des Schmp.(Misch-Schmp. 147°).

Das durch Destillation nur teilweise vom Chloroform befreite Aethylendibromid wurde im Gaschromatographen mit einer Probe von reinem 1.2-Dibromäthan verglichen. Das getrennte Chloroform-Aethylendibromid-Gemisch enthielt 4,7 g Olefindibromid entspr. 50 % Aethylen.

2. Die Umsetzung mit Benzylpropylsulfid.

1,5 g (o,o6 g-Atom) Magnesium, 9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol und 8,4 g (o,o5 Mol) Benzylpropylsulfid wurden wie unter 1. beschrieben,in 15o ml Tetrahydrofuran umgesetzt. Die Reaktion war sehr heftig und musste durch Wasserkühlung gemässigt werden.Nach 2-stdg. Kochen war die Lösung von dunkler,schmutzig-grüner Farbe und schied nach dem Erkalten Magnesiumbromfluorid aus.

Durch Destillation der organischen Anteile konnten folgende Fraktionen isoliert werden:

$Sdp_{0,01}$: 71-76° , 1,7 g (2o % d. eingesetzten Menge) Benzylpropylsulfid

$Sdp_{0,01}$: 1o2-1o7°, 6,o g (6o % d. Th.) Benzylphenylsulfid.

Die gaschromatographische Trennnung des Chloroform-Olefin-Gemisches ergab 5,2 g (55 %) Propylendibromid.

3. Die Umsetzung mit Benzylmethylsulfid.

A. Durchführung des Versuchs:

Auf die beschriebene Weise gelangten in 100 ml absol. Tetrahydrofuran zur Umsetzung:

1,5 g (0,05 g-Atom) Magnesium
9,5 g (0,05 Mol) o-Fluor-brombenzol
6,3 g (0,05 Mol) Benzylmethylsulfid

Nach der Trennung in organische und anorganische Anteile ergab die Destillation über eine Vigreux-Kolonne i.Vak. folgende Fraktionen:

$Sdp._{12}$:	34- 86°	2,3 g
Sdp_{12}:	86-150°	0,3 g
Sdp_{12} :	152-158°	1,9 g

Die beiden ersten Fraktionen erwiesen sich bei der gaschromatographischen Trennung als ein Gemisch folgender Komponenten:

Benzylmethylsulfid:	0,6 g (10 %)
Phenylmethylsulfid:	1,9 g (24 %)
o-Xylol	: ca. 0,05 g (2 %)

Die dritte Fraktion lieferte bei der Oxydation mit Peressigsäure ein Sulfon vom Schmp. 116°. Nadeln aus Isopropanol/Wasser; identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Phenyl-(α-methyl)-benzylsulfon[33].

4,441 mg Subst.: 11,09 mg CO_2 ,2,29 mg H_2O
3,216 mg Subst.: 3,19 ccm^3 $\frac{n}{50}$ $Na_2S_2O_3$
4,977 mg Subst.: 1,99 ccm^3 $\frac{n}{50}$ Jod
$C_{14}H_{14}SO_2$ (246,2)
Ber. C 68,28 H 5,73 S 13,o O 13,o
Gef. C 68,15 H 5,77 S 12,82 O 13,22

Der Rückstand der Destillation lieferte beim Versetzen mit Aether o,4 g(4 %) 1.2-Bis-(phenylmercapto)-1.2-diphenyläthan vom Schmp. 191°; farblose Nadeln aus Isopropanol.

4,195 mg Subst.: 12,o2 mg CO_2 , 2,o3 mg H_2O
4,876 mg Subst.: 2,4o ccm^3 $\frac{n}{50}$ Jod
$C_{26}H_{22}S_2$ (Ber: 398,3) (Gef: 393)
Ber. C 78,37 H 5,57 S 16,o6
Gef. C 78,19 H 5,41 S 15,78

B. Spaltung des 1,2-Bis-(phenylmercapto)-1,2-diphenyläthans mit Lithium in Methylamin.[42]

In einem mit Rührer und durch Aceton-Trockeneis gekühlten Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben wurden 3,6 g (o,oo15 Mol) 1,2-Bis-(phenylmercapto)-1,2-diphenyläthan und 5o ml über Natrium destilliertes Methylamin vorgelegt.

Zwischen Reaktionsgefäss und Rückflusskühler lagen auf einer Glasfritte o,o5 g(o,oo6 g-Atom) fein geschnitzeltes Lithium,die von siedendem Methylamin allmählich mit blauer Farbe gelöst und beim Eintropfen in die Reaktionslösung sofort entfärbt wurden.Das Gemisch nahm allmählich eine rotgelbe Farbe an,die nach einer Stde. in Rotbraun überging.

Im Verlauf von zwei Stdn.war alles Lithium-Metall gelöst.Nach Abdampfen des Methylamins bei Zimmertemperatur und Versetzen des Rückstandes mit 4-n Kalilauge hinterblieben o,12 g (4o % d. Th.) D i b e n z y l in farblosen Prismen,die nach dem Umkristallisieren aus Aethanol bei 49-5o° schmolzen und mit einer Vergleichsprobe keine Depression ergaben.

Der alkalische Auszug lieferte nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren der salzsauren Lösung mit Aether o,11 g (6o % d. Th.) T h i o p h e n o l,das sich in konz.ätherischer Lösung im Gaschromatographen identifizieren liess.

C. Darstellungsversuch von Desoxybenzoin-phenylmercaptol und Darstellung von Benzophenon-phenylmercaptol.

In parallelen Versuchen wurden 2,5 g (o,ol25 Mol) Desoxybenzoin und 2,1 g(o,ol25 Mol) Benzophenon in 2o ml Eisessig gelöst,mit 2,75 g (o,o25 Mol) Thiophenol versetzt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Anschliessend stand das Gemisch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur.Nach dem Einrühren in Eiswasser fiel ein farbloses Oel aus,das nach längerem Stehen im Eisschrank kristallin erstarrte.Aus Benzophenon liess sich nach dem Umkristallisieren aus Aethanol das bekannte Phenylmercaptol in farblosen Nadeln vom Schmp. 138° gewinnen.

Dagegen zeigte das aus Desoxybenzoin entstandene Produkt beim Umkristallisieren stets Thiophenolgeruch. Bei 1-stdg. Erwärmen auf 8o° im Hochvakuum hinterblieben 1,6 g (33 %)eines zähen Oeles,das nach der Oxydation mit Peressigsäure Phenylsulfonyl-stilben vom Schmp. 122° (Nadeln aus Eisessig / Wasser)ergab.

4,815 mg Subst.: 13,185 mg CO_2 2,18o mg H_2O
4,844 mg Subst.: 1,54 ccm^3 $\frac{n}{5o}$ Jod
$C_{2o}H_{16}SO_2$ (32o,3)
Ber. C 74,99 H 5,o3 S 9,99
Gef. C 74,75 H 5,o7 S 1o,19

4. Die Umsetzung mit Dibenzylsulfid.

Umsetzung von 1,5 g (o,o6 g-Atom) Magnesium, 9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol und 1o,7 g (o,o5 Mol) Dibenzylsulfid in 15o ml absol. Tetrahydrofuran.

Die Fraktionnierung im Hochvakuum lieferte bei o,o5 Torr:

1. 95-126° , 4,3 g
2. 17o-178° , 3,2 g

Die erste Fraktion ergab im Gaschromatographen bei einer Kolonnentemperatur von 22o° zwei peaks entspr. 2,1 g (2o %) Dibenzylsulfid und 2,2 g (11%) Phenylbenzylsulfid. (Identifizierung durch Vergleich mit einem in Methanol gelösten authentischen Gemisch).

Die zweite Fraktion lieferte nach erneuter Destillation 3,1 g (2o % d. Th.) Phenyl-(α-benzyl)-benzylsulfid in Form eines gelben, zähflüssigen Oels, das nach der Oxydation mit Eisessig / H_2O_2 lange Nadeln vom Schmp. 147° ergab.

2,86o mg Subst.: 7,79 mg CO_2 1,49 mg H_2O
4,897 mg Subst.: 1,5o ccm^3 $\frac{n}{5o}$ Jod
$C_{2o}H_{18}SO_2$ (322,3)
Ber C 74,33 H 5,63 S 9,92
Gef. C 74,52 H 5,83 S 9,64

Der Rückstand der Destillation enthielt 1,7 g (7 %) 1,2-Bis-(phenylmercapto)-1,2-diphenyläthan in langen Nadeln vom Schmp. 191°.

B. Vergleichs-Synthese des Phenyl-(α-benzyl)-benzyl-sulfids.

25 g Zink-Späne wurden in konz. Salzsäure etwa 3o Sek. angeätzt und durch Schüttln mit 1oo ml einer 5-proz. Quecksilberchlorid-Lösung amalgamiert. Nach Abdekantieren der wässr. Lösung und nach Zugabe von 3oo ml 2n Salzsäure versetzte man mit 19,6 g (o,1 Mol) Desoxybenzoin in 3oo ml Aethanol und 11 g (o,1 Mol) Thiophenol.

Nach 48-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur und anschliessender Extraktion mit Aether konnten folgende Produkte durch fraktionnierte Destillation im Hochvakuum isoliert werden:

1. $Sdp._{0,05}$: 135-145° Desoxybenzoin
2. $Sdp._{0,05}$: 17o-18o° 6,o g,(25 % d. Th.) des gesuchten Sulfids.

Die Oxydation mit Peressigsäure lieferte ein Sulfon vom Schmp. 147°;Nadeln aus Isopropanol / Wasser; identisch mit dem im Reaktionsansatz A erhaltenen Phenyl-(α-benzyl)-benzyl-sulfon.

4,99o mg Subst.: 13,625 mg CO_2, 3,53o mg H_2O
1o,212 mg Subst.: 7,44o mg $BaSO_4$,
$C_{20}H_{18}SO_2$ (322,3)

Ber:C 74,52 H 5,63 S 9,92
Gef:C 74,5o H 7,92 S 1o,o2

5. Die Umsetzung mit Benzylphenylsulfid.

Der Aetherextrakt des o,o5 mol. Ansatzes lieferte bei der Destillation nur eine Fraktion:

$Sdp_{0,05}$: 95-135°, 6,4 g.

Sie bestand aus 2,4 g Diphenylsulfid und 4,o g Phenylbenzylsulfid,was durch quantitative gaschromatographische Analyse bewiesen werden konnte.Das durch Carbenzerfall des Ylids entstehende Diphenylsulfid fiel also in einer Ausbeute von 25 % an; die Umsetzung mit o-Fluor-phenylmagnesiumbromid erfolgte nur zu 6o %.

2o % des aus o-Fluor-phenylmagnesiumbromid entstehenden Dehydrobenzols trimerisierten sich zu Triphenylen,das zu o,65 g aus Benzol / Aethanol in farblosen langen Nadeln vom Schmp. 196° auskristallisierte und mit einer authentischen Probe keine Depression des Schmp. ergab.Auch die IR-Spektren zeigten völlige Identität.

B. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit Alkylsulfiden.

1. Die Umsetzung mit Diäthylsulfid.

Wie unter A 1) beschrieben,gelangten in 2oo ml absol. Tetrahydrofuran zur Umsetzung: 1,5 g(o,o6 g-Atom) Magnesium-Späne, 9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol und 4,5 g (o,o5 Mol) Diäthylsulfid.

Die Destillation des Aetherextraktes ergab nach der Trennung im Gaschromatographen folgende Sulfide:

1,o g Ausgangssulfid (22 % der eigesetzten Menge).
5,2 g Phenyläthylsulfid (74 % d. Th.)

Eine mit Brom / Chloroform gefüllte Vorlage enthielt 6,7 g Aethylendibromid entspr. 72 % d. Th.

2. Die Umsetzung mit Methyläthylsulfid.

Auf beschriebene Weise gelangten zur Umsetzung:
1.5 g Magnesium (o,o6 g-Atom)
9,5 g o-Fluor-brombenzol (o,o55 Mol)
3,8 g Methyläthylsulfid (o,o5 Mol)

Die Reaktion lieferte nach 3 Stdn. o,9 g Methyläthylsulfid,3,2 g (52 %) Phenylmethylsulfid und o,15 g (3 %) Phenyläthylsulfid durch gaschromatographische Trennung des destillierten Reaktionsansatzes.Ausserdem hatten sich 4,6 g (49 % d. Th.) Aethylendibromid gebildet.

3. Die Umsetzung mit Phenyl-sek.butylsulfid.

Der o,o25 mol. Ansatz lieferte nach der Destillation folgende gaschromatographisch getrennte Sulfide:

Ausgangssulfid	1,8 g	(43 % der eingesetzten Menge).
Diphenylsulfid	2,o g	(21 % d. Th.)

Der Destillationsrückstand enthielt o,2 g (14 % d. Th.) Triphenylen,die Vorlage o,25 g Butylendibromid entspr. o,o65 g (5 % d.Th.) Butylen.

4. Die Umsetzung mit Dimethylsulfid.

Die zunächst bei Normaldruck,dann i.Vak. destillierten Reaktionsprodukte des o,o5 mol. Ansatztes lieferten im Gaschromatographen folgende Sulfidkomponenten:

Ausgangssulfid: 1,2 g (3o % der eingesetzten Menge)
Phenylmethylsulfid: 4,o g (64 % d. Th.)

Ausserdem entstanden o,16 g Aethylendibromid (2,5 %).

Eine Wiederholung des Versuchs in absol. Cyclohexen als Reaktionsmedium ergab nach der Destillation folgende Fraktionen:

$Sdp._{730}$:	3o-38°	1,4 g (34 %) Dimethylsulfid
$Sdp._{730}$:	72-77°	8o g Cyclohexen
$Sdp._{12}$:	78- 111°	3,6 g (58 % d. Th.) Phenylmethylsulfid.

Keine der Fraktionen zeigte im Gaschromatographen bei Verwendung einer Spezial-Siliconkolonne " AEB 24 " eine Spur des erwarteten Norcarans.

5. Die Umsetzung mit Di-(tert.butyl)sulfid.

Wie unter A 1) beschrieben wurden 1,5 g(o,o6 g-Atom) Magnesium, 9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol und 7,3 g (o,o5 Mol) Di-(tert.butyl)sulfid in 15o ml absol. Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht.

Nach Entfernen der anorganischen Magnesiumsalze mit gesätt. Ammonchlorid-Lösung ergab das destillierte Reaktions-

gemisch im Gaschromatographen folgende Produkte:

3,2 g Ausgangssulfid (56 % der eingesetzten Menge)
1,o g Phenyl-tert.butylsulfid (12 % d. Th.)
o,83 g Isobutylendibromid (7 % d. Th.)

Der Rückstand der Destillation lieferte 1.o g Triphenylen in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 196° , entspr. 3o % des eingesetzten o-Fluor-phenylmagnesiumbromids.

C. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit A l l y l s u l f i d e n .

1. Die Umsetzung mit Allyläthylsulfid.

Nach 3-stdg. Reaktionszeit lieferte die Destillation des o,o5 mol. Ansatzes:

1,o g Ausgangsmaterial (2o % der eingesetzten Menge)
4,2 g Allylphenylsulfid (6o % d. Th.)
5,3 g Aethylendibromid (57 % d. Th.).

2. Die Umsetzung mit Allylpropylsulfid.

Wie unter A 1) beschrieben wurden umgesetzt:
1,5 g (o,o6 g-Atom) Magnesium
9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol
5,8 g (o,o5 Mol) Allylpropylsulfid

Das Gaschromatogramm zeigte die Anwesenheit folgender Substanzen im destillierten Reaktionsansatz:

Allylpropylsulfid: o,9 g (16 % der eingesetzten Menge)
Allylphenylsulfid: 4,1 g (59 % d. Th.)
Propylendibromid : 5,5 g (55 % d. Th.).

3. Die Umsetzung mit Allylbutylsulfid.

Die Reaktion lieferte nach 3 Stdn. folgende,durch gaschromatographischen Vergleich identifizierte Reaktionsprodukte: (Ansatz o,o5 Mol.)

Ausgangssulfid: 2,o g (3o % der eingesetzten Menge)
Allylphenylsulfid: 4,o g (57 % d. Th.)
Butylendibromid : 6,o g (46 % d. Th.).

4. Die Umsetzung mit Allylmethylsulfid.

A. Beschreibung des Versuchs:

Auf bekannte Weise gelangten in 15o ml Tetrahydrofuran zur Umsetzung:

1,5 g (o,o6 g- Atom) Magnesium
9,5 g (o,o55 Mol.) o-Fluor-brombenzol
4,8 g (o,o5 Mol) Allylmethylsulfid

Es entstanden folgende Reaktionsprodukte,die gaschromatographisch getrennt und identifiziert werden konnten:

Ausgangssulfid : o,9 g (2o % d.eingesetzten Menge)
Phenylmethylsulfid: o,76 g (12 % d. Th.)
Phenyl-α-methallylsulfid : 1,o g (12 % d. Th.)
Phenylbutenylsulfid : 1,5 g (19 % d. Th.)

Die Isolierung der beiden zuletzt genannten Produkte gelang durch wiederholte Fraktionnierung des Reaktionsansatzes i. Vak. und lieferte schliesslich 2,3 g Sulfid vom Sdp. $_{15}$: 11o-113°.

4,013 mg Subst.: 10,74 mg CO_2 2, 54 mg H_2O
3,200 mg Subst.: 1,96 ccm $\frac{n}{50}$ Jod

$C_{10}H_{12}S$ (164,2)
Ber. C 73,14 H 7,37 S 19,49
Gef. C 73,04 H 7,17 S 19,64

B. Hydrierung des Isomerengemisches.

1,0 g (0,0061 Mol) des Sulfidgemisches wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit 50 mg Platinoxyd in der Schüttelapparatur bei Atmosphärendruck hydriert. Nach 30 Min. musste der Katalysator erneuert werden, da die hohe Anfangsaktivität des Platinoxyds rasch abnahm.

Die Hydrierung gelangte über Nacht nach Aufnahme von insgesamt 130 ml Wasserstoff zum Stillstand. Vom Katalysator und Lösungsmittel befreit, wurde das Produkt einer Destillation unterworfen. Sdp.$_{12}$: 106-115° . Ausbeute: 0,8 g (77 % d. Th).

Wie der gaschromatographische Vergleich mit authentischem Material zeigte, bestand das hydrierte Gemisch aus 60 % Phenyl-n-butylsulfid und 40 % Phenyl-sek.butylsulfid.

5. Die Umsetzung mit Benzylallylsulfid.

A. In 200 ml absol. Tetrahydrofuran gelangten zur Reaktion:

1,5 g (0,06 g-Atom) Magnesium
9,5 g (0,055 Mol) o-Fluor-brombenzol
8,2 g(0,05 Mol) Benzylallylsulfid.

Nach Extraktion des erkalteten Gemisches mit gesätt.

Ammonchlorid-Lösung und Aether lieferte die gaschromatographische Trennung des destillierten Reaktionsansatzes folgendes Ergebnis:

Ausgangssulfid: 1,4 g (23 % der eingesetzten Menge)
Stevens-Umlagerungsprodukt: 6,7 g (56 % d. Th.)

4,097 mg Subst.: 11,99 mg CO_2 2,34 mg H_2O
3,435 mg Subst.: 1,46 ccm $\frac{n}{50}$ Jod

$C_{16}H_{16}S_2$ (240,2)
Ber. C 79.97 H 6,71 S 13,32
Gef. C 79,78 H 6,39 S 13,63

IR-Spektrum des Produktes der Stevens-Umlagerung.

B. Hydrierung des Isomerengemisches.

1,2 g des Produktes der Stevens-Umlagerung wurden in 50 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 50 mg Platinoxyd und je 10 mg Ruthen und Rhodium kam die Hydrierung in einer Schüttelapparatur sogleich in Gang und war nach 12 Stdn. mit einer Wasserstoff-Aufnahme von 120 ml vollendet. Durch Filtrieren vom Katalysator getrennt, destil-

lierte das Reaktionsprodukt im Hochvakuum bei 112-123°. Ausbeute o,72 g (6o % d. Th.).Das Sulfon kristallisierte aus Eisessig in langen farblosen Nadeln und schmolz unscharf von 84-98°.

Die Identität der IR-Spektren und Gaschromatogramme von hydriertem Sulfid und einem authentischen Gemisch aus 14 % Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylsulfid und 86 % Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfid bewies die Entstehung des normalen Stevens-Umlagerungsproduktes zu 49-und die des vinylogen zu 7 Prozent.

C. Synthese des Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylsulfids.

In eine Lösung von 32,8 g (o,2 Mol) ω-Phenylbuttersäure in 3o ml absol. Aethanol wird bei 0° Chlorwasserstoff-Gas bis zur Sättigung eingeleitet.Dann erhitzt man 2o Min. auf dem Wasserbad,wäscht dreimal mit 2n Sodalösung,nimmt die organische Schicht in Aether auf und erhält nach der Destillation 36 g (94 % d. Th.) ω-Phenylbuttersäure-äthylester vom $Sdp._{12}$: 13o-135°.

32 g des Esters (o,17 Mol) reagieren nach 1-stdg. Kochen in absol. Aether mit 3,1 g $LiAlH_4$ (o,o8 Mol) zu 21,8 g (83 % d. Th.) ω-Phenyl-butanol vom Sdp_{14}: 128-131°.

2o g (o,13 Mol) ω-Phenylbutanol werden unter Rühren mit 1/3 der äquivalenten Menge Phosphortribromid versetzt. Nach 12 stdg. Rühren bei Zimmertemperatur tropft man unter Kühlung vorsichtig 2oo ml Wasser zu, äthert aus und destilliert.

Sdp_{12}: 124° 25 g (91 % d. Th.) ω-Phenyl-butylbromid

In einem mit Rührer Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben werden 4,6 g (o,2 g-Atom) Natrium in 2oo ml absol. Aethanol gelöst und mit 22 g (o,2 Mol) Thiophenol versetzt. Dazu tropft man 4,26 g (o,2 Mol) ω-Phenyl-butylbromid. Sofort scheidet sich Natriumbromid aus und nach 5-stdg. Erhitzen lassen sich durch Destillation im Hochvakuum 3,6 g (76 % d. Th.) Phenyl-(ω-phenyl)-n-butylbromid vom Sdp.$_{0,05}$: 133-135° isolieren. Nach der Oxydation mit Peressigsäure biden sich lange Nadeln vom Schmp. 64°.

4,441 mg Subst.: 1o,97 mg CO_2 2,3o mg H_2O
3,765 mg Subst.: 1,36 ccm^3 $\frac{n}{5o}$ Jod
$C_{16}H_{18}SO_2$ (274,3)
Ber. C 7o,o5 H 6,61 S 11,67
Gef. C 7o,o3 H 6,o2 S 11,58

D. Synthese des Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfids.

51,3 g (o,3 Mol) Benzylbromid und 7,2 g (o,3 g-Atom) Magnesium reagieren in absol. Aether nach Grignard. Die Lösung wird tropfenweise mit 17,4 g (o,3o Mol) Propionaldehyd versetzt. Nach einstdg. Kochen am Rückfluss lassen sich 13 g (28 % d. Th.) 1-Phenyl-butanol(2) neben einer erheblichen Menge Dibenzyl isolieren.

Zu 7 g (o,o5 Mol) 1-Phenyl-butanol(2) tropft man bei -15° 5 g (o,o18 Mol) Phosphortribromid, so dass die Temperatur nie über -10° ansteigt. Das Gemisch wird 48 Stdn. bei -10° gerührt; anschliessend wird der Ueberschuss an Phosphortribromid durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser zerstört. Man extrahiert mit Aether, wäscht mit Wasser und destilliert i. Vak.

Sdp.$_{12}$: 112-116° , 8,7 g (7o % d. Th.) 1-Phenyl-butylbromid(2).

Zur o,o4 mol. Natrium-thiophenolat-Lösung in absol. Aethanol gibt man 8,5 g (o,o4 Mol) des Bromids.Unter Erwärmung und Natriumbromid-Ausscheidung kommt die Reaktion in Gang.Nach 5-stdg. Erhitzen wird abfiltriert und destilliert.

Sdp.$_{0,05}$: 11o-113° ,6 g (62 % d. Th.) Phenyl-(α-benzyl)-propylsulfid.

4,56o mg Subst.: 11,725 mg CO_2 2,75o mg H_2O
3.342 mg Subst.: 1,21 ccm^3 $\frac{n}{5o}$ Jod

C_{16} H_{18} SO_2 (274,3)
Ber. C 7o,o5 H 6,61 S 11,67
Gef. C 7o,o7 H 6,75 S 11,61

Die Oxydation mit Peressigsäure lieferte ein in Prismen schlecht kristallisierendes Sulfon,das nach chromatographischer Reinigung an einer Säule aus neutralem Aluminiumoxyd bei 135-137° schmolz.

6. Die Umsetzung mit Diallylsulfid.

A. Nach der Trennung in organische und anorganische Anteile ergab die Destillation des o,o5 mol. Reaktionsansatzes folgende Fraktionen:

Sdp.$_{1o}$: 8o-128°, 1,6 g
Sdp.$_{1o}$: 128-14o°, 6,1 g

Die erste Fraktion erwies sich gaschromatographisch als ein Gemisch aus 1,2 g (2o % der eingesetzten Menge) Diallylsulfid und o,4 g (5,5 % d.Th.) Phenylallylsulfid.

Das Gaschromatogramm der zweiten Fraktion ergab bei einer Kolonnentemperatur von 190° eine Aufspaltung in 2 peaks im Grössenverhältnis 82: 18 entspr. den beiden isomeren Produkten der normalen bezw. vinylogen Stevens-Umlagerung.

4,076 mg Subst.: 11,32 mg CO_2 2,62 mg H_2O
4,272 mg Subst: 2,21 ccm $\frac{n}{50}$ Jod

$C_{12}H_{14}S$ (190,2)
Ber. C 75,76 H 7,42 S 16,82
Gef. C 75,79 H 7,19 S 16,59

B. Hydrierung des Stevens-Umlagerungsproduktes.

1,0 g des ungesätt. Sulfids wurden in 100 ml Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit einem Kontaktgemisch aus 50 mg Platinoxyd, 10 mg Ruthen (5 % auf Tonerde) und 10 mg Rhodium (4 % auf Tonerde) in der Schüttelapparatur bei Atmosphärendruck hydriert. Der Katalysator musste nach 2 Stdn. erneuert werden. Die Hydrierung gelangte nach Aufnahme von insgesamt 220 ml Wasserstoff zum Stillstand; (ca. 40 ml wurden zur Reduktion des Platinoxyds verbraucht).

Nach Entfernen des Katalysators und Lösungsmittels ergab die Destillation des hydrierten Produktes 0,8 g (80 % d. Th.) eines Sulfids, dessen IR-Spektrum keine Allylbande mehr aufwies.

Der gaschromatographische Vergleich mit authentischem Material zeigte, dass das hydrierte Gemisch zu 82 % aus 3-(Phenylmercapto)-hexan und zu 18 % aus 1-(Phenylmercapto)-hexan bestand.

D. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit M e t h y l e n - b i s - s u l f i d e n .

1. Die Umsetzung mit Methylen-bis-benzylsulfid.

A. Durchführung des Versuchs.

Auf die übliche Weise gelangten in 150 ml absol. Tetrahydrofuran zur Umsetzung :

0,75 g (0,03 g-Atom) Magnesium
5,0 g (0,03 Mol.) o-Fluor-brombenzol
6,5 g (0,025 Mol.) Methylen-bis-benzylsulfid

Die Destillation im Hochvakuum ergab 2,4 g eines Sulfidgemisches vom Sdp.$_{0,05}$: 86-126°. Die quantitative gaschromatographische Trennung ergab bei 220° Kolonnentemperatur eine Aufspaltung in 2,1 g (42 % d. Th.) Phenylbenzylsulfid und 0,3 g eines unbekannten Sulfids.

Die Wiederholung des Versuchs bei doppeltem Ueberschuss an o-Fluor-phenylmagnesiumbromid lieferte 2,0 g desselben Sulfids, dessen Sulfon bei 122° schmolz.

4,846 mg Subst.: 11,775 mg CO_2 2,050 mg H_2O
8,119 mg Subst.: 8,700 mg $BaSO_4$
C_{12} H_{10} SO_2 (218,2)
Ber. C 66,05 H 4,62 S 14,66
Gef. C 66,34 H 4,73 S 14,71

Beim Mischen mit Diphenylsulfon ergab sich keine Depression des Schmp. Auch die IR-Spektren zeigten völlige Identität. Ausbeute an Diphenylsulfid beim Umsatz äquimolekularer Mengen: 12 % d. Th.

B. Synthese des Phenylthio-benzylthio-methans.

Die Umsetzung von Chlormethyl-benzyl-sulfid [35] mit Natrium-thiophenolat in absol.Aethanol lieferte in 50 proz. Ausbeute ein gelbes Oel vom $Sdp._{0,1}$: 141-146°. Die Oxydation mit Peressigsäure ergab ein Sulfon vom Schmp. 144-146°; Nadeln aus Eisessig / Wasser.

4,739 mg Subst.: 9,385 mg CO_2 1,93o mg H_2O
7,738 mg Subst.: 11,64o mg $BaSO_4$
$C_{14}H_{14}S_2O_4$ (31o,3)
Ber. C 54,19 H 4,55 S 2o,63
Gef. C 54,o5 H 4,56 S 2o,66

2. Die Umsetzung mit Methylen-bis-äthylsulfid.

1,5 g (o,o6 g-Atom) Magnesium, 9,5 g (o,o55 Mol) o-Fluor-brombenzol und 6,8 g (o,o5 Mol) Methylen-bis-äthylsulfid wurden auf die bisher stets übliche Weise zur Reaktion gebracht.Nach 3-Stdg. Kochen lieferte die Destillation der organischen Anteile folgende Fraktionen:

$Sdp._{0,05}$: 36-58° , 2,o g Ausgangsmaterial(3o % der eingesetzten Menge) und 3,3 g (49 % d. Th.) Phenyl-äthylsulfid.

$Sdp._{0,05}$: 8o-86° ,o,4 g Diphenylsulfid (5 % d. Th)

Eine mit Chloroform / Brom gefüllte Vorlage enthielt o,36 g 1,2-Dibromäthan entspr. o,o54 g (4 % d. Th.) Aethylen.

3. Die Umsetzung mit Methylen-bis-methylsulfid.

Der Aetherextrakt des o,o5 mol. Ansatzes ergab bei der Destillation folgende, durch gaschromatographischen Vergleich identifizierte Sulfide:

Methylen-bis-methylsulfid: 1,9 g (33 % der eingesetzten Menge)
Phenylmethylsulfid : 2,6 g (42 % d. Th.)
Diphenylsulfid: o, 7 g (8 % d. Th.)
Aethylendibromid: o,3 g entspr. o,o4 g (3 % d. Th.) Aethylen.

4. Die Umsetzung mit Methylen-bis-propylsulfid.

Nach der Extraktion der organischen Anteile des o,o25 mol. Ansatzes mit Aether ergaben sich folgende Reaktionsprodukte:

Ausgangssulfid: 1,3 g (32 % d. eingesetzten Menge)
Phenylpropylsulfid: 2,o g (53 % d, Th.)
Diphenylsulfid : 0,3 g (7 % d. Th.)
1,2-Dibrompropan: o,25 g entspr. o,o5 g Propylen (5 % d. Th.).

5. Die Umsetzung mit Methylen-bis-phenylsulfid.

Zur o,o5 mol. Lösung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran gab man 11,6 g (o,o5 Mol) Methylen-bis-phenylsulfid. Sofort nach Einsetzen der Reaktion wurde ein lebhafter Isobutylen-Gasstrom durch das Gemisch geleitet. Nach 6-stdg. Erhitzen am Rückfluss ergab die Destillation i.Vak. nur eine Fraktion:

$Sdp_{0,03}$: 88-92° , 4,9 g (55 % d. Th.) Diphenylsulfid.

6. Die Umsetzung mit Methylen-bis-allylsulfid.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Aus 4o g (o,5 Mol) Allylmercaptan und 15 g (o,5 Mol) Paraformaldehyd entstanden nach H. Böhme [35] 32 g (5o % d. Th.) Chlormethyl-allylsulfid vom Sdp.$_{15}$: 52-55°.

Bei der Umsetzung des α-Halogenthioäthers mit der äquivalenten Menge Natrium-allylmercaptid konnten nach 2-stdg. Erhitzen 3o g (47 % d. Th.) Methylen-bis-allylsulfid durch Destillation gewonnen werden. Sdp.$_{15}$: 88°.

4,169 mg Subst.: 8,o35 mg CO_2 2,81o mg H_2O
8,5o2 mg Subst.: 24,37o mg $BaSO_4$
$C_7 H_{12} S_2$ (16o,2)
Ber. C 52,49 H 7,55 S 39,96
Gef. C 52,6o H 7,55 S 4o,12

B. Durchführung des Versuchs.

Auf die übliche Weise gelangten in loo ml absol. Tetrahydrofuran zur Umsetzung:

1,5 g (o,o6 g-Atom) Magnesium
9,5 g o-Fluor-brombenzol (o,o55 Mol)
8,o g (o,o5 Mol) Methylen-bis-allylsulfid

Nach Entfernen der Magnesiumsalze mit gesätt. Ammonchlorid-Lösung ergab die Destillation folgende Fraktionen:

Sdp.$_{o,o1}$: 4o-111° , 3,1 g
Sdp.$_{o,o1}$: 111-115° , 4,3 g

Wie das Gaschromatogramm zeigte, bestand die erst Frak-

tion aus 3 Komponenten ,nämlich 2,8 g (35 % der eingesetzten Menge) Ausgangssulfid, o,42 g (6 % d. Th.) Phenylallylsulfid und o,3 g (4 % d. Th.) Diphenylsulfid.

Die zweite Fraktion lieferte nach erneuter Destillation i. Vak. 4,2 g (55 % d. Th.) eines Sulfids,dessen Analysendaten mit den für das Produkt der Stevens-Umlagerung berechneten identisch waren.

4,96o mg Subst.: 11,355 mg CO_2 2,79o mg H_2O
9,981 mg Subst.: 19,77o mg $BaSO_4$
$C_{13}H_{16}S_2$ (236,3)
Ber. C 66,o8 H 6,83 S 27,o9
Gef. C 66,o8 H 6,66 S 27,19

IR-Spektrum des Stevens-Umlagerungsproduktes.

C. Hydrierung des ungesätt. Sulfids.

1,o g (o,oo42 Mol),in 15o ml Eisessig gelöst,wurden in der Schüttelapparatur mit einem Katalysatorgemisch aus Platinoxyd,Ruthen und Rhodium bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 2 Stdn. gelangte die Reaktion völlig zum Stillstand; erneute Zugabe von Kontaktmaterial brachte sie jedoch wieder in Gang.

Nach viertägiger Reaktionsdauer waren insgesamt 2oo ml Wasserstoff aufgenommen. Die Allylbande des durch Destillation vom Lösungsmittel befreiten Produktes war völlig verschwunden.

$Sdp._{0,05}$: 116-118° , o,7 g (68 % d. Th.) 1-Phenylthio-1-propylthio-butan.

Das durch Oxydation mit Peressigsäure entstehende Sulfon war nicht zur Kristallisation zu bringen.

D. Vergleichssynthese des 1-Phenylthio-1-propylthio-butans.

In ein Gemisch aus 11 g (o,1 Mol) Thiophenol, 7,6 g (o,1 Mol) Propylmercaptan und 7,2 g (o,1 Mol) n-Butyraldehyd wurde bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Anschliessend liess man den Reaktionsansatz nach Zugabe von 5 g frisch geschmolzenen Zinkchlorids 48 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen.

Man giesst in Eiswasser, äthert aus und fraktionniert nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum.

1. $Sdp_{0,05}$: 66-7o° , 6,8 g (3o %) Propylmercaptal des Butyraldehyds.
2. $Sdp_{0,05}$: 112-118°, 4,8 g (2o %) 1-Phenylthio-1-propylthio-butan
3. $Sdp_{0,05}$: 145-147°, 5,5 g (21 %) Phenylmercaptal des Butyraldehyds.

Das Produkt der zweiten Fraktion zeigte im IR-Spektrum sowie im Gaschromatogramm völlige Identität mit dem hydrierten Stevens-Umlagerungsprodukt.

4,814 mg Subst.: 11,5o5 mg CO_2 3,56o mg H_2O
9,o32 mg Subst.: 17,58o mg $BaSO_4$

C_{13} H_{20} S_2 (240,3)
Ber. C 64,98 H 8,39 S 26,63
Gef. C 65,24 H 8,28 S 26,73

E. Die Umsetzung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid mit p-Nitrobenzylsulfiden.

1. Die Umsetzung mit p-Nitrobenzyl-methylsulfid.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur o,1 mol. Lösung von Natrium-methylmercaptid in Methanol tropft man eine methanolische Lösung von 17,2 g (o,1 Mol) p-Nitrobenzylchlorid.Nach 24-stdg. Kochen wird das Lösungsmittel abdestilliert,der Rückstand in Wasser gegossen und mit Aether extrahiert.Die Destillation des nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden Oels liefert 7,4 g (4o % d. Th.) vom $Sdp_{0,5}$: 12o-125°.

4,761 mg Subst.: 9,17o mg CO_2 2,1oo mg H_2O
7,777 mg Subst.: 9,58o mg $BaSO_4$
3,396 mg Subst.: o,246 ml N_2 (27/ 724)
C_8 H_9 S N O_2 (172,2)
Ber. C 52,46 H 4,93 S 17,47 N 7,65
Gef. C 52,55 H 4,93 S 16,92 N 7,85

B. Durchführung des Versuchs.

Unter Stickstoff wurde die o,o2 mol. Lösung von o-Fluor-phenylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran mit 3,7 g (o,o2 Mol) p-Nitrobenzyl-methylsulfid versetzt.

Im Gegensatz zu allen bisherigen Versuchen kühlte sich das Gemisch dabei ab. Nach 6-stdg. Erhitzen war

die Farbe des Reaktionsansatzes in schwarzbraun übergegangen.Man versetzt mit Aether,filtriert die anorganischen Magnesiumsalze ab,wäscht die organische Schicht zweimal mit Wasser und destilliert.

$Sdp._{12}$: 4o-8o° ,1,1 g
$Sdp._{o,o5}$: 11o-125° , 1,9 g

Die erste Fraktion enthielt o,5 g (2o % d.Th.) Phenylmethylsulfid und o,5 g (12 % der eigesetzten Menge) nicht verändertes o-Fluor-brombenzol. Die zweite Fraktion bestand aus nicht umgesetzten Ausgangsmaterial.

2. Die Umsetzung mit p-Nitrobenzyl-äthylsulfid.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Wie beim vorigen Reaktionsansatz beschrieben lieferte die Reaktion o,1 mol. Mengen Natrium-äthylmercaptid und p-Nitrobenzylchlorid 8,o g (38 % d. Th.) p-Nitrobenzyl-äthylsulfid vom $Sdp._{o,o5}$: 11o-115°.

4,843 mg Subst. 9,26o mg CO_2 2,32o mg H_2O
7,673 mg Subst.: 8,83o mg $BaSO_4$
3,416 mg Subst.: o,23o ccm^3 N_2 (28 / 721)

$C_9H_{11}SNO_2$	Ber.	C 54,82	H 5,62	S 16,23	N 7,1o
(197,2)	Gef.	C 55,o	H 5,36	S 15,91	N 7,25

B. Durchführung des Versuchs.

Nach der Extraktion der organischen Anteile mit Aether ergab die Destillation des o,o5 mol. Ansatzes folgende Fraktionen:

1. Sdp.$_{12}$: 45-91° , 1,8 g
2. Sdp.$_{0,05}$: 92-121°, 4,6 g (55 % der eingesetzten Menge) Ausgangsmaterial.

Wie der gaschromatographische Vergleich mit authentischem Material ergab, bestand die erste Fraktion aus 1,2 g(14 % nicht verändertem o- Fluor-brombenzol und o,8 g (12 % d. Th.) Phenyläthylsulfid. Eine mit Brom /Chloroform gefüllte Vorlage enthielt o,o3 g 1,2-Dibromäthan entspr. einer einproz. Bildung von Aethylen.

Literaturverzeichnis

1) C.F.H.Allen, Org.Synth.Coll.Vol.II,228

2) W.E. Bachmann u. W.T.Clarke ,J.Amer.chem.Soc.49, 2089(1927)

3) D.F.Jenny und J.D. Roberts, Helv.Chim.Acta 38, 1248 (1955)

4) G. Wittig , Angew. Chemie 69,247 (1957)

5) R.Huisgens und H.König, Chem.Ber. 92, 203 (1959)

6) G.Bunnet und H.Hrutford, J.Amer.chem.Soc.80,2021(1958)

7) R.Huisgens u.L.Zirngibl,Chem.Ber.91,2375 (1958)
R.Huisgens u. J.Sauer, Chem Ber.92,441 (1959)

8) R.Huisgens,J.Sauer u. A.Hauser,Angew.Chem.69,267 (1957)

9) R.Levine u. W.Leake,Science(Washington) 121,780(1955)

10) T.Kauffmann,H.P.Böttcher u. J.Hauser,Angew.Chem. 73, 341 (1961)

11) M.Stiles u. R.G. Miller, J.Amer.chem. Soc.82,3802 (1960)

12) G.Wittig u.H.F.Ebel,Angew.Chem. 72, 564 (1960)

13) G.Wittig u. E. Benz, Chem.Ber. 92,1999 (1959)

14) H.Gilman u.D.Gorsich, J.Amer.chem.Soc. 77,3919(1955)

15) V.Franzen u.G.Wittig, Angew.Chem. 72, 417 (1960)
vergl. V.Franzen,Chem.Ber. 93,557 (1960)

16) G.Wittig u.R.Polster, Liebigs Ann.Chem. 599,1 (1956)

17) H.Hellmann u. W.Unseld, Liebigs Ann.Chem. 631, 92 (1960)

18) H.Hellmann u. W.Unseld, Liebigs Ann.Chem.631, 89 (1960)

19) H.Hellmann u. G.M.Scheytt,Liebigs Ann.Chem.642,22(1961)

20) H.Hellmann u. W.Unseld, Liebigs Ann.Chem.631,97 (1960)

21) G.Wittig u. W.Polster,Liebigs Ann.Chem.599, 1 (1956)
V.Franzen u. Ch.Mertz,Chem.Ber.93,2819 (1960)

22) G.Wittig u. W. Polster ,Liebigs Ann.Chem.599,13 (1956)

23) J.v.Braun u. K.Weissbach,Chem.Ber.62,2418 (1929)

24) V.Franzen u.H. Schmidt, Chem.Ber.94,2942 (1961)

25) Privatmitteilung von Herrn Dr. Suhr,Tübingen

26) E.Campaigne u.J.R.Leal, J.Amer.chem.Soc.76,1172 (1954)

27) R.Otto, J.prakt.Chem. 53, 7 (1896)

28) W.Schlenk u.E.Bergmann,Liebigs Ann.Chem.463,115 (1928)

29) H.Böhme u.H.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 563, 54 (1948)

30) C.R.Hauser,S.W.Kantor u.W.R.Brasen,J.Amer.chem.Soc. 75 , 2660 (1953)

31) V.Franzen,H.Joschek u.Ch.Mertz, Liebigs Ann.Chem.654, 82 (1962)

32) C.K.Ingold u.J.A.Jessop, J.chem.Soc.(London)1933,533

33) J.v. Braun u.K.Weissbach, Chem.Ber. 62,2418 (1929)

34) J.v. Braun, Chem.Ber. 44, 2872 (1911)

35) Darstellung analog nach H.Böhme u.H.Fischer, Liebigs Ann.Chem. 563,54 (1949)

36) H.W.Wanzlick, Angew.Chem. 74 , 129 (1962)

37) W.Schöllkopf u. G.J.Lehmann,Tetrahydron Letters(London), 4 , 165 (1962)

38) V.Franzen u.H.Schmidt, Chem.Ber. 94 , 2942 (1961)

39) W.v.E.Doering u.K.Schreiber, J.Amer.chem.Soc.77 , 514 (1955)

40) E.A.Fehnel u.M.Carmack,J.Amer.chem.Soc. 71,84 (1949)

41) H.Hellmann u.H.Piechota, Liebigs Ann.Chem. 631,175(1960)

42) W.E.Truce, J.Amer.chem.Soc. 82, 2872 (1960).

Lebenslauf

Am 8. April 1937 bin ich, Dieter Eberle, als Sohn des Bürgermeisters Georg Eberle und seiner Ehefrau Hilde, geb. Strigel, in Leutkirch im Allgäu geboren.

Von 1943 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Gebrazhofen bei Leutkirch und anschliessend das Gymnasium in Ehingen / Donau. Ab 1953 war ich Schüler des Gymnasiums in Riedlingen / Donau, wo ich im Februar 1956 die Reifeprüfung ablegte.

Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1956 an der Universität in Tübingen. Dort legte ich im Dezember 1958 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1960 die Diplom-Hauptprüfung ab. Seither war ich mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Hellmann beschäftigt. Meine akademischen Lehrer waren

in Chemie	Brodersen, Hellmann, Kortüm, Müller, Rüdorff;
in Physik	Krüger, Möllenstedt, Mühleisen;
in Botanik	Bünning, Haupt, Mägdefrau, Zimmermann.